



Contribution à l'étude des sédiments marins lors d'opérations de dragage portuaire : re-sédimentation et mobilisation de la pollution organique

Fanny Coulon

► To cite this version:

Fanny Coulon. Contribution à l'étude des sédiments marins lors d'opérations de dragage portuaire : re-sédimentation et mobilisation de la pollution organique. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20056 . tel-01347148

HAL Id: tel-01347148

<https://theses.hal.science/tel-01347148>

Submitted on 22 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier II**

Sciences et Techniques du Languedoc

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Et de l'unité de recherche du Centre des Matériaux des
Mines d'Alès

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des Matériaux**

Présentée par **Fanny COULON**

**Contribution à l'étude des sédiments marins
lors d'opérations de dragage portuaire
Re-sédimentation et mobilisation de la
pollution organique**

Soutenue le 12 décembre 2014 devant le jury composé de

M. H. MUTIN, Directeur de Recherche, <i>Université de Montpellier 2</i>	Président
M. G. BILLON, Professeur, <i>Université Lille 1</i>	Rapporteur
M. D. LEVACHER, Professeur, <i>Université de Caen</i>	Rapporteur
M. N-E. ABRIAK, Professeur, <i>Ecole des Mines de Douai</i>	Examineur
Mme C. GONZALEZ, Professeur, <i>Ecole des Mines d'Alès</i>	Examinatrice
Mme N. AZEMA, HDR, <i>Ecole des Mines d'Alès</i>	Directrice de thèse
M M. CAVAILLES, Ingénieur et Directeur de Port-Camargue	Invité

*À la mémoire de mon oncle et de mes deux grands-pères, tous partis trop tôt,
À ma famille : mes parents, ma sœur et mes deux mamies,
Vous avez fait de moi la femme que je suis devenue aujourd'hui, je vous dédie ce travail de recherche.*

« La mer est un espace de rigueur et de liberté. »

Victor Hugo.

Avant-propos

Une thèse... qu'est-ce donc ? Plusieurs années de travail, plusieurs années d'une vie, et pour moi l'aboutissement de longues années d'études dans lesquelles j'ai tout investi. En analogie avec ma passion, le trail-running, le doctorat s'apparente presque à un « ultra » trail, comme on dit dans le jargon des coureurs. L'excitation du départ, puis les difficultés qui apparaissent, les unes après les autres, avec aussi de beaux moments. S'essouffler, ralentir, voire même se décourager face à l'ampleur du travail qu'il reste à accomplir. Mais voilà, comme en compétition, je n'ai jamais été seule. En regardant en arrière, je me rends compte que cette course est, avant tout, un grand travail d'équipe. Seule, cette aventure n'aurait jamais pu aboutir. Il me paraît donc essentiel de commencer ce manuscrit par des remerciements...

Ce travail de thèse est né du projet ECODREDGE-MED. Je souhaite donc remercier les financeurs, BPI-France et la Région Languedoc-Roussillon, ainsi que la Régie du Port Autonome de Port-Camargue, et plus particulièrement Michel Cavallès, directeur du port.

Mes remerciements s'adressent également à José Lopez-Cuesta, directeur du Centre des Matériaux des Mines d'Alès, et Éric Garcia-Diaz, responsable du pôle Génie Civil, pour leur accueil au sein du laboratoire. J'adresse également mes remerciements à ma directrice de thèse, Nathalie Azema, pour son encadrement pendant ces trois années.

Je souhaiterais également exprimer toute ma gratitude à l'ensemble des membres du jury : M. Mutin, président du jury, que je remercie également de s'être rendu auprès de ma grand-mère, après la soutenance, afin de la féliciter pour sa petite-fille ; M. Levacher et M. Billon, rapporteurs de ce travail, pour le temps qu'ils ont accepté de consacrer à la lecture et la correction de mon manuscrit ainsi que leurs conseils fortement appréciés ; M. Abriak et Mme Gonzalez, examinateurs, pour leurs remarques pertinentes et leurs compliments. À tous, je leur adresse un immense merci pour leur implication dans ce travail.

Mes remerciements vont ensuite vers tous ceux que j'ai eu l'occasion de rencontrer au laboratoire ou sur le terrain. Je commencerai par Angélique, technicienne au laboratoire, qui est devenue l'une de mes meilleures amies, tant par sa gentillesse que par sa bonne humeur communicative et son soutien. Kévin, technicien rattaché au projet ECODREDGE-MED, qui m'a beaucoup aidée dans mes travaux expérimentaux. J'aimerais ensuite remercier Claire, une amie en or, et à tout point de vue : ses précieux conseils et les longues heures passées dans la voiture, m'évitant bien souvent de déprimer seule sur les trajets Montpellier-Alès... Je ne peux ensuite oublier Sylvie,

Solange et Danièle, secrétaires au laboratoire, qui se sont toujours beaucoup investies pour les doctorants, leur apportant ainsi un soutien presque maternel qui m'a tant aidée dans les moments difficiles. Merci aussi à Marie et Jean-Claude, mes deux compères du pôle Génie Civil, Marie que je connais depuis peu, mais qui est devenue aussi une très bonne amie, tout comme Jean-Claude que j'ai apprécié côtoyer pendant ces trois années (bon courage à lui pour ta fin de thèse d'ailleurs !). Je pense aussi aux inséparables Alain, Jean-Marie et Jacky, avec qui je partage l'amour des montagnes, de la randonnée et de la Corse... Et puis Romain, un collègue devenu ami, notamment grâce à nos passions communes : la montagne et le trail ; merci aussi à Murielle, qui m'a accompagnée sur toutes les analyses de polluants organiques. Je pense aussi à Robert, que je remercie pour son aide et ses belles photos du jour de ma soutenance que mes mamies apprécient grandement. À l'extérieur du laboratoire, je voudrais également remercier les deux plus gentils boscos de France, Éric et Florent, qui m'ont accompagnée de nombreuses fois pour les prélèvements, avec, en hiver, des thermos de thé et des petits gâteaux. Et puis tous les autres, Nibal, José, Amandine, Siska, Guilherme, Arnaud, Laurent, Jean-Claude, Lionel et ceux que j'oublie, je m'en excuse d'avance.

Il y a aussi ceux qui n'ont directement rien à voir avec le projet ou la thèse, mais qui y ont tout autant participé. Commençons par le début... car sans elle je ne serais pas là ou j'en suis, c'est elle qui m'a donné le goût des sciences et surtout de la chimie, ma prof de lycée : Hélène, un grand merci à elle. Quelques années plus tard, il y a ceux qui m'ont amené jusqu'à la thèse, je pense bien évidemment à Damien, mon responsable de stage à Sanofi (Master), qui a été le meilleur encadrant que j'ai eu au cours de mon cursus professionnel. Il a toujours su tirer le meilleur en moi, et m'a clairement amenée jusqu'ici, je lui exprime toute ma reconnaissance. Je pense aussi à Amandine, technicienne à Sanofi, qui est devenue une amie et qui m'a aussi soutenue dans ce projet. Et puis mes amis... les meilleurs amis qu'on puisse avoir ! Toujours là pour moi. Merci à Alexandre, Cyril, Julien, Coco, Angélique, Céline.

Pour finir, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers ma famille pour leur amour, leurs encouragements et leur soutien indéfectible. Maman, papa, mes mamies, je ne pourrai jamais assez vous remercier pour tout ce que vous m'avez apporté. Ce doctorat, je vous le dois. À toi maman, qui ne m'a jamais laissée tombée, qui t'es sacrifiée pour ma réussite et mon bien-être. Sans ton soutien, j'aurais abandonné depuis longtemps. Merci pour tout ce que tu as fait, pour ces heures de devoirs au collège, ces heures au téléphone pour me remonter le moral, ton aide le jour de ma soutenance. Merci d'être la meilleure maman et la meilleure amie. Et puis papa, qui

m'a appris tant de choses par le sport, l'endurance, la détermination, le respect d'autrui ; je te dois bon nombre de mes qualités, peut-être de mes défauts aussi, ainsi tu as beaucoup participé à ma réussite, bien plus que ce que tu ne peux le penser. Mes mamies... vous avez aussi participé à tout cela, et pas qu'un peu. Il y a bien longtemps, vous étiez déjà là pour me faire réciter mes tables de multiplication, mes poésies, pour me faire travailler mes équations et mon orthographe. Encore maintenant vous êtes là, à corriger mon manuscrit, à me soutenir coûte que coûte. Vous êtes si chères à mon cœur. Je pense bien évidemment aussi à mes deux papys, qui je le sais, auraient bien aimé me voir arriver jusque là. Et puis ma sœur, ma Didine, tu as pu venir à ma soutenance, tu n'imagines pas à quel point ça m'a rendue heureuse de te savoir près de moi, je t'aime tant. Je finirai par mon compagnon, mon âme sœur, Yannick, je ne pourrai jamais assez te remercier pour tout ce que tu m'as apporté. Tu m'as toujours soutenue quelques fois secouée quand j'en avais besoin, dans tous les cas tu es toujours resté auprès de moi. Ces trois ans de thèse ont apporté leur lot de moments difficiles, avec beaucoup de travail et peu de temps libre. Mais nous en sommes sortis plus fort, nous avons même survécu à l'incendie de notre maison quelques jours à peine avant la soutenance... Je t'aime tant.

Merci à vous tous qui avez participé, de près comme de loin, à ce beau projet de vie.

Tables des Matières

TABLES DES MATIERES	1
ABREVIATIONS.....	5
SYMBOLES	6
GLOSSAIRE	7
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I. : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	15
INTRODUCTION	17
I.1. PROBLEMATIQUE DES SEDIMENTS DE DRAGAGE	18
I.1.1. <i>Gestion des sédiments portuaires</i>	<i>18</i>
I.1.2. <i>Réglementation relative à la gestion des sédiments portuaires</i>	<i>20</i>
I.1.3. <i>Projet ECODREDGE-MED : le dragage de Port-Camargue.....</i>	<i>24</i>
I.1.4. <i>Conclusion.....</i>	<i>26</i>
I.2. CONNAISSANCES DES SEDIMENTS MARINS	27
I.2.1. <i>Formation et classification.....</i>	<i>27</i>
I.2.2. <i>Caractéristiques chimiques, physico-chimiques et granulaires des sédiments marins.....</i>	<i>30</i>
I.2.3. <i>Pollution des sédiments marins.....</i>	<i>40</i>
I.2.4. <i>Conclusion.....</i>	<i>45</i>
I.3. SEDIMENTATION ET RE-SEDIMENTATION DES SEDIMENTS.....	46
I.3.1. <i>Théorie de la sédimentation.....</i>	<i>46</i>
I.3.2. <i>Les différents modes de sédimentation.....</i>	<i>48</i>
I.3.3. <i>Ré-immersion en mer : état de l'art.....</i>	<i>49</i>
I.3.4. <i>Conclusion.....</i>	<i>52</i>
I.4. TRANSFERTS DE MATIERE ET PHENOMENES MIS EN JEU	54
I.4.1. <i>Rappels théoriques sur les forces d'interaction.....</i>	<i>54</i>
I.4.2. <i>Description des phénomènes de sorption</i>	<i>60</i>
I.4.3. <i>Description des phénomènes de dispersion/ agglomération</i>	<i>66</i>
I.4.4. <i>Mobilisation de la pollution organique dans les sédiments marins.....</i>	<i>67</i>
I.4.5. <i>Conclusion.....</i>	<i>69</i>
I.5. CONCLUSION	71
RÉFÉRENCES	72

CHAPITRE II. : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	79
II.1. SITE D'ETUDE ET CHOIX DES MATERIAUX	81
II.1.1. Site d'étude et campagne de carottage.....	81
II.1.2. Choix des sédiments étudiés.....	82
II.2. CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE	84
II.2.1. Analyse de la pollution organique par GC-MS	84
II.2.2. Analyse du COT	87
II.2.3. Analyse chimique élémentaire par microanalyse MEB-EDX.....	89
II.2.4. Analyse minéralogique par DRX	90
II.3. DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	91
II.3.1. Propriétés générales.....	91
II.3.2. Mesure du potentiel zéta.....	92
II.4. CARACTERISATION GRANULAIRE	93
II.4.1. Observation morphologique par MEB.....	93
II.4.2. Granulométrie laser.....	94
II.4.3. Détermination de la surface spécifique BET	95
II.5. COMPORTEMENT A LA RE-SEDIMENTATION.....	96
II.5.1. Eléments de théorie	96
II.5.2. Méthodologie expérimentale	98
II.5.3. Représentativité des résultats.....	99
REFERENCES	100

CHAPITRE III : CARACTERISATION GRANULAIRE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES SEDIMENTS PORTUAIRES. MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES DE DISPERSION ET D'AGGLOMERATION 101

INTRODUCTION	103
III.1. CARACTERISATION DU SEDIMENT BRUT	105
III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques et identification des phases solides minérales	105
III.1.2. Caractéristiques granulaires	108
III.1.3. Classification des sédiments.....	112
III.1.4. Identification des populations particulières.....	115
III.1.5. Etudes des phénomènes de dispersion et d'agglomération.....	118
III.2. CARACTERISATION DES FRACTIONS GRANULAIRES	124
III.2.1. Optimisation de la méthode de fractionnement granulaire.....	124
III.2.2. Caractérisation granulaire et physico-chimique des fractions.....	129

CONCLUSION.....	135
REFERENCES	137
CHAPITRE IV. : SEDIMENTATION ET RE-SEDIMENTATION DES SEDIMENTS BRUTS	141
INTRODUCTION	143
IV.1. COMPORTEMENT GLOBAL DES SEDIMENTS BRUTS.....	145
<i>IV.1.1. Description de la colonne de sédimentation et choix des paramètres</i>	<i>145</i>
<i>IV.1.2. Identification des modes de sédimentation</i>	<i>150</i>
IV.2. IMPACT DE LA REMISE EN SUSPENSION	157
<i>IV.2.1. Evolution des cinétiques de clarification et sédimentation</i>	<i>157</i>
<i>IV.2.2. Influence de la fraction volumique</i>	<i>166</i>
<i>IV.2.3. Influence de la force ionique</i>	<i>170</i>
CONCLUSION.....	173
REFERENCES	177
CHAPITRE V. : REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS PORTUAIRES ET MOBILISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE	179
INTRODUCTION	181
V.1. CARACTERISTIQUES GRANULAIRES ET REPARTITION DE LA MATIERE ORGANIQUE	183
<i>V.1.1. Analyse dans le sédiment et ses fractions granulaires.....</i>	<i>183</i>
<i>V.1.2. Distribution d'un polluant organique : choix du pyrène</i>	<i>191</i>
<i>V.1.4. Conclusions.....</i>	<i>196</i>
V.2. REMISE EN SUSPENSION ET TRANSFERTS DE MATIERE ORGANIQUE	197
<i>V.2.1. Impact de la remise en suspension et de la dilution sur la désorption de la matière organique.....</i>	<i>197</i>
<i>V.2.2. Impact de la remise en suspension</i>	<i>201</i>
<i>V.2.3. Discussions</i>	<i>204</i>
CONCLUSION.....	206
REFERENCES	210
CONCLUSION GENERALE	211
ANNEXE.....	219
PLAN BATHYMETRIQUE DE PORT-CAMARGUE.....	221
LISTE DES FIGURES	223
LISTE DES TABLEAUX	229

Abréviations

AICPN	Association Internationale Permanente des Congrès de Navigation
BET	Brunauer Emmett et Teller (méthode de mesure de la surface spécifique)
CD	Carbone (total) Dissout (organique et inorganique)
CID	Carbone Inorganique Dissout
CIT	Carbone Inorganique Total
COD	Carbone Organique Dissout
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Total (organique et inorganique)
C2MA	Centre des Matériaux des Mines d'Alès
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (Théorie DLVO)
DRX	Diffraction des Rayons X
ED	Eau Déminéralisée
EDX	Energie Dispersive de Rayons X
EM	Eau de Mer
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
HAP	Hydrocarbure(s) Aromatique(s) Polycyclique(s)
I	force Ionique
K_{ow}	Coefficient de partage
L	Limon
LGEI	Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel
%m	Pourcentage Massique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
N1	Seuil de contamination de niveau 1
N2	Seuil de contamination de niveau 2
NDIR	InfraRouge Non Dispersif
NF	Norme Française
O/C	Ratio Oxygène/Carbone
PIDS	Polarisation Intensity Differential Scattering
%RD	intensité du signal de RétroDiffusion
S	Sable
SL	Sable Limoneux
SPE	Extraction en Phase Solide
%T	intensité du signal de Transmission
TBT	TriButyléTain
US	Ultra-Sons
USDA	United States Department of Agriculture
USEPA	United States Environmental Protection Agency

Symboles

$<$	Inférieur à	/
$>$	Supérieur à	/
H_A	Constante de Hamaker	J
h	Constante de Planck	$6,63.10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,381.10^{-23} \text{ J}.\text{kg}^{-1}$
g	Accélération de la pesanteur	$9,81 \text{ m}.\text{s}^{-2}$
r^2	Coefficient de corrélation	/
σ_{ion}	Conductivité ionique	$\text{mS}.\text{cm}^{-1}$
d	Diamètre de particule	m
ϕ_v	Fraction volumique	%
λ^*	Libre parcours moyen des photons	m
λ	Longueur d'onde	nm
ρ	Masse volumique	$\text{kg}.\text{L}^{-1}$
μ_e	Mobilité électrophorétique	$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
K	Paramètre de Debye-Hückel	m
ϵ_0	Permittivité relative du milieu	/
ζ	Potentiel zêta	mV
Ψ	Potentiel électrostatique	V
r	Rayon de la particule	
S_{BET}	Surface spécifique BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
t	Temps	s
η	Viscosité du milieu	Pa.s
V_{Stokes}	Vitesse de sédimentation (Stokes)	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
$V_{\text{sédimentation}}$	Vitesse de sédimentation (Turbiscan MA2000)	$\text{mm}.\text{min}^{-1}$
$V_{\text{clarification}}$	Vitesse de clarification (Turbiscan MA2000)	$\%T.\text{min}^{-1}$

Glossaire

Ces définitions sont issues d'un ensemble de références bibliographiques émanant des travaux bibliographiques, mais également de considérations personnelles

Agglomérat

Assemblage labile de particules « élémentaires » (simples ou agrégées) liées entre elles par des forces physico-chimiques de surface. Résulte d'un phénomène d'agglomération.

Agrégat

Assemblage de particules liées entre elles par des forces iono-covalentes. Les particules originales qui ont permis sa formation ne peuvent pas être recouvrées par simples moyens physico-chimiques. Résulte d'un phénomène d'agrégation.

Colloïdes

Un système colloïdal est une dispersion dans un milieu porteur d'objets soumis à une agitation Brownienne suffisamment importante pour ne pas sédimenter. Les particules, appelées colloïdes, ont une taille inférieure à 1 μ m. Cette classe de particules comprend les particules submicroniques.

Décantable

Terme utilisé ponctuellement dans certains domaines (par exemple celui des poudres) pour définir la dimension granulométrique d'une particule. Une particule décantable a un diamètre moyen supérieur à 100 μ m.

Dragage portuaire

Action qui consiste soit à créer, approfondir, élargir ou agrandir les chenaux d'accès, les bassins et les docks portuaires, soit à maintenir les seuils d'accès aux navires (dragages d'entretien).

Etat divisé

Ils représentent une grande diversité de systèmes que l'on peut simplifier en admettant que dans la grande majorité des cas, il existe deux phases, l'une ayant été mécaniquement rompue (phase dispersée composée de particules de dimension inférieure à quelques centaines de microns) et dispersée dans l'autre (phase continue ou milieu porteur).

Granulométrie

Science ayant pour objet la mesure des dimensions et la détermination de la forme des particules ou des grains. S'emploie également à la place de « distribution granulométrique ».

Granularité (adjectif : granulaire)

Ensemble de caractéristiques géométriques (taille, forme, surface) définissant l'état d'un système granulométrique.

Particule

Ce terme sera utilisé pour désigner d'une manière générale une entité de matière solide en suspension. Il peut définir une particule unitaire (constituée d'une seule entité) ou un agglomérat (constitué de plusieurs entités). Dans ces travaux, les particules seront distinguées selon leurs dimensions :

- les particules colloïdales (incluant les submicroniques) - $<1\mu\text{m}$
- les particules supracolloïdales - $1\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ (incluant les particules microniques - $1\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$)
- les particules décantables - $>100\mu\text{m}$

Suspension (ou dispersion liquide/solide)

Système formé d'un liquide, pouvant contenir des ions ou molécules, dans lequel sont dispersés des particules solides, ces deux phases étant thermodynamiquement instables. Ces systèmes sont donc caractérisés par la présence d'interfaces.

Vase

Ce terme est utilisé, dans ce manuscrit, pour définir plus particulièrement les sédiments fins, dont le diamètre moyen est inférieur à $80\mu\text{m}$. Elle est donc composée de limons, d'argiles, de sables fins, de matière organique et d'une phase aqueuse (eau de mer). Le terme **cohésif**, utilisé également dans ce manuscrit, caractérise l'aspect visuel de la vase.

Introduction générale

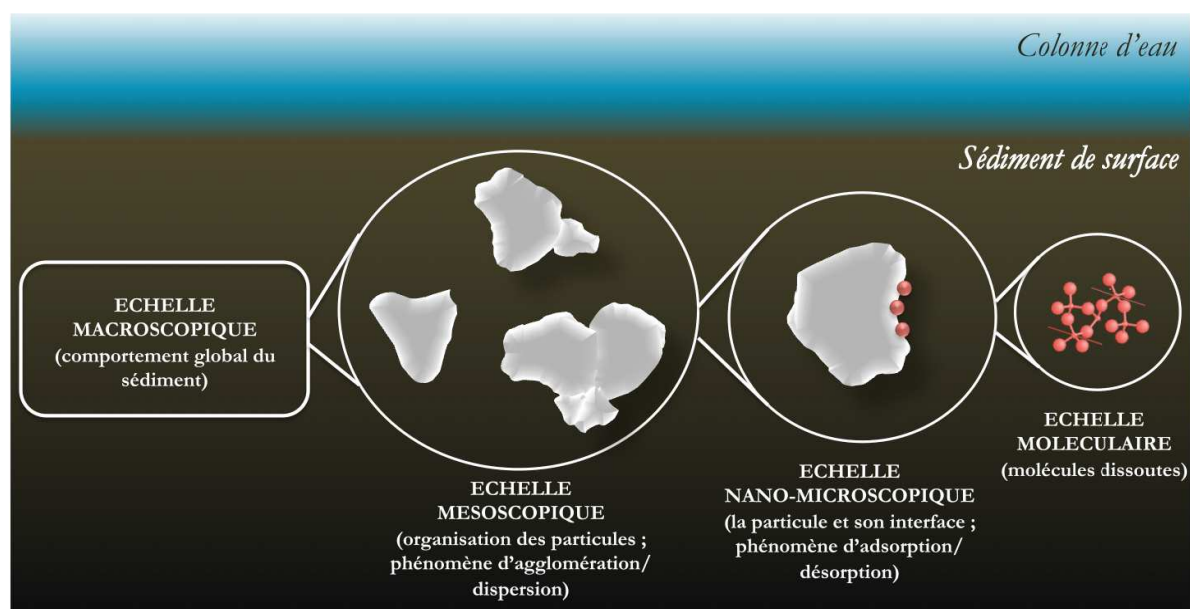
L'univers marin fascine l'homme depuis des temps immémoriaux, tant par sa beauté, que par les secrets qu'il renferme. Au centre d'importants enjeux socio-économiques (échanges marchands, ressources halieutiques, tourisme...) depuis de nombreuses années, il devient également, depuis plus récemment, un environnement fragile à protéger.

L'activité humaine est importante sur le littoral, notamment au sein des ports par lesquels transite une grande partie des échanges marchands à travers le monde, ainsi qu'un grand nombre de plaisanciers. Tous les ports sont soumis à des phénomènes d'envasement qui sont liés à la dynamique sédimentaire (conditions hydrodynamiques, matières en suspension...) et constituent une entrave pour l'accès des navires aux installations portuaires. C'est pourquoi, afin de maintenir l'accessibilité des infrastructures portuaires, des campagnes de dragage sont menées. Les opérations de dragage sont donc un élément vital pour le fonctionnement de l'économie portuaire. Parallèlement, à l'heure où le concept de développement durable devient un objectif s'imposant à tous, la protection des milieux aquatiques s'est affirmée, et les services chargés de la gestion des ports doivent rechercher les meilleurs compromis entre les impératifs du développement des activités, l'incidence du coût des dragages et la protection des écosystèmes aquatiques. Etant favorables à une sédimentation importante, les eaux portuaires constituent le réceptacle final pour divers rejets en provenance des bassins versants : sédiments et contaminants. Par conséquent, le dragage de ces matériaux peut affecter l'environnement marin par transfert de la pollution du sédiment vers la colonne d'eau. Par ailleurs, les études montrent que de nombreux polluants organiques et métalliques s'adsorbent, de façon préférentielle, sur les particules fines (de dimension inférieure à la centaine de microns). La présence de ces sédiments fins (vases) dans les matériaux dragués rend donc leur valorisation ou leur déblaiement difficile, et les techniques utilisées doivent faire l'objet d'adaptations afin d'intégrer ces considérations environnementales.

Le projet ECODREDGE-MED a été initié en 2011, par la Régie Autonome de Port-Camargue, dans le cadre du dragage du même port, avec pour objectif le développement d'éco-technologies de l'eau adaptées spécifiquement à la problématique du dragage *in situ* (pas de zone de stockage ou de traitements à terre) de sédiments portuaires. Après calibrage, les matériaux sableux sont transportés vers des sites de valorisation, et les matériaux les plus fins sont, en fonction de la contamination organique et métallique, soit redéposés dans le port au fur et à mesure du chantier de dragage, soit collectés selon une filière classique (stockage à terre) et éliminés. L'objectif premier du projet est d'éviter tout rejet en mer des matériaux dragués, étant donné la proximité

du port avec des réserves naturelles protégées Natura 2000. En dehors du procédé mis en œuvre, diverses problématiques scientifiques sont communes à tous les dragages, et peuvent être présentées selon deux aspects : l'état initial du sédiment (caractérisation physique, chimique, physico-chimique et biologique) et l'état final (valorisation des matériaux sableux et ré-immersion des matériaux fins (vase) pas/peu contaminés).

L'objectif principal de la thèse est d'étudier la re-sédimentation des sédiments ré-immergés et d'appréhender les transferts de matière (particulaires et moléculaires) associés. Dans un premier temps, les travaux ont consisté à utiliser une approche morpho-granulaire pour compléter les caractérisations chimiques et biologiques, classiquement rencontrées dans la littérature, et ainsi réaliser une identification la plus exhaustive possible des particules présentes dans ces milieux, et appréhender les phénomènes interparticulaires telles que l'agglomération et la dispersion (échelle microscopique et mésoscopique). Cette approche servira de base à l'étude de la re-sédimentation des particules (échelle macroscopique) après leur ré-immersion dans la colonne d'eau, et les transferts de matière particulaire ou moléculaire qui peuvent y être associés. En effet, jusqu'à présent, les recherches dans ce domaine mettaient en évidence uniquement les phénomènes observés à l'échelle macroscopique, les échelles mésoscopique et nano-microscopique n'étant que peu investiguées.



Approche de caractérisation multi-échelle des travaux de thèse

Afin de répondre également aux problématiques liées à la mobilisation de la matière organique (y compris la pollution organique) dans la colonne d'eau au cours de la re-sédimentation des

sédiments, nous avons, dans un troisième temps, poursuivi notre démarche jusqu'à l'échelle moléculaire pour évaluer également les transferts de matière liés aux phénomènes de sorption (adsorption ou désorption).

Le premier chapitre propose une synthèse bibliographique scindée en quatre volets. La problématique des sédiments liés aux dragages portuaires sera présentée dans le premier volet. Le deuxième volet abordera les connaissances actuelles sur les sédiments marins : origine, composition minéralogique et chimique, propriétés et pollution. Dans le troisième volet, les notions théoriques sur la sédimentation de particules solides seront décrites (vitesse et modes de sédimentation) avant de présenter les observations macroscopiques réalisées dans le domaine des dragages portuaires, au cours de la ré-immersion des sédiments. Pour finir, les connaissances actuelles sur les transferts de matière seront abordés : phénomènes interparticulaires (agglomération/dispersion) et phénomènes de sorption.

Un deuxième chapitre présente les matériaux utilisés (zones de prélèvement, choix des sédiments) et les méthodologies expérimentales (analyses chimiques, physiques, physico-chimiques et granulaires).

Le troisième chapitre sera dédié à la caractérisation des sédiments par une approche de caractérisation physico-chimique et morpho-granulaire. Les sédiments de Port-Camargue seront caractérisés en considérant dans un premier temps l'ensemble des populations granulaires, puis, dans un second temps, différentes fractions granulométriques. Les caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et granulaires des sédiments bruts seront présentées.

Dans le quatrième chapitre, le comportement à la re-sédimentation des sédiments bruts sera investigué via une technique d'analyse de suspensions concentrées encore peu connue dans le domaine des sciences environnementales. Les échelles macroscopiques et mésoscopiques seront donc concernées. Les différents modes de sédimentation seront ainsi identifiés et la répartition des fractions granulométriques dans la colonne de sédimentation, évaluée. Les cinétiques de sédimentation et de clarification des sédiments seront également déterminées, permettant d'étudier l'impact de la remise en suspension sur ces cinétiques. L'influence du milieu salin, et celle de la fraction volumique, seront aussi appréhendées. A travers ces travaux, nous nous attacherons à identifier les phénomènes d'agglomération/dispersion se produisant dans la colonne de sédimentation et pouvant engendrer des transferts de matière.

Dans le cinquième chapitre, l'approche utilisée précédemment sera étendue ici aux dimensions nano-microscopique et moléculaire (adsorption/désorption de polluants organiques). Ce dernier chapitre visera à approfondir la précédente étude par l'investigation des transferts de matière organique dans la colonne de sédimentation. Dans un premier temps, la nature et la teneur de la matière organique présente dans les sédiments portuaires (bruts et fractions granulométriques) seront déterminées pour mettre en évidence l'impact des caractéristiques granulaires sur la distribution de la matière organique au sein de ces sédiments. Un polluant organique, le pyrène (HAP), a été choisi comme exemple pour appréhender les liens entre la mobilisation de la matière organique, celle du polluant et les caractéristiques granulaires du sédiment. La deuxième partie traitera plus spécifiquement de l'influence de la remise en suspension sur les transferts de matière et les phénomènes de sorption/désorption.

Chapitre I. : Etude bibliographique

Introduction

Du fait de la multidisciplinarité de ce travail de recherche, l'étude bibliographique couvre de nombreux domaines telles que la physico-chimie (qui est notre domaine d'étude principal), mais aussi la chimie, la biochimie, la géochimie et la sédimentologie. En effet, les sédiments marins, qui plus est de nature portuaire, constituent un milieu complexe en terme de composition ou même de comportement, faisant appel à de nombreuses disciplines pour en comprendre le fonctionnement.

Ce chapitre est scindé en quatre volets. En premier lieu sera développé le contexte général de la thèse. Un premier point concernera la problématique des sédiments, avec notamment une vision globale sur les enjeux et les impacts du dragage portuaire en France. Le second point portera sur la réglementation relative à la gestion des sédiments portuaires, après quoi un dernier point présentera le projet ECODREDGE-MED, qui est à l'origine de ce travail de thèse.

Trois volets scientifiques seront ensuite déclinés de la même manière que les chapitres de la thèse. Pour commencer, un volet décrira les sédiments marins portuaires en général : formation, classification, composition granulaire et chimique et pollution seront traitées. Les recherches sur la pollution des sédiments seront plus particulièrement focalisées sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ce volet est une composante principale de nos travaux, permettant d'identifier les différentes phases présentes dans les sédiments. Un second volet portera sur la sédimentation et la re-sédimentation des sédiments marins portuaires au cours du dragage et de la ré-immersion en mer à l'échelle mésoscopique (agglomérats) et nano-microscopique (particules). Des notions théoriques quant au phénomène de sédimentation seront rappelées et un état de l'art sur la ré-immersion des matériaux dragués sera présenté. Pour finir, un dernier volet fera un point sur les transferts de matière dans les sédiments (à l'échelle de l'agglomérat jusqu'à celle de la molécule). Il apportera d'abord les notions fondamentales sur les interactions moléculaires et particulières nécessaires à la compréhension des phénomènes de sorption, de dispersion et d'agglomération, et de la mobilisation de la pollution, aspects qui seront également présentés dans cette dernière partie.

I.1. Problématique des sédiments de dragage

En France, le littoral présente une activité humaine importante, et plus particulièrement dans les ports qui sont, pour certains, le lieu d'échanges marchands, et, pour d'autres, le lieu de transit d'un grand nombre de plaisanciers. Dans tout port, les chenaux d'accès et les bassins sont soumis à des phénomènes d'envasement, ce qui conduit nécessairement à des opérations de dragage et à l'évacuation des déblais qui en résultent, afin d'assurer l'accessibilité des infrastructures. Par ailleurs, depuis le début du XXI^{ème} siècle, la protection et la préservation du milieu marin se sont affirmées, et les services chargés de la gestion des ports doivent rechercher les meilleurs compromis entre les impératifs du développement des activités, l'incidence du coût des dragages et la protection des écosystèmes aquatiques. En 2011, c'est à travers ces différents enjeux qu'est né le projet ECODREDGE-MED, porté par la régie autonome de Port-Camargue, et dont l'objet est le dragage du port de Port-Camargue, dans le Golf du Lion, en Méditerranée.

I.1.1. Gestion des sédiments portuaires

I.1.1.1. Enjeux socio-économiques et environnementaux

Par définition, les ports constituent des plans d'eaux calmes, favorables à une sédimentation importante. Ainsi, les eaux portuaires constituent un immense réceptacle pour divers rejets tels que les sédiments et les contaminants. En France, les ports peuvent être distingués en deux secteurs géographiques. Les ports en Manche Atlantique sont souvent installés dans des estuaires avec un apport terrigène important et subissent également les apports dus aux fluctuations de la marée. Les opérations de dragage d'entretien des ports de plaisance sont donc généralement assez fréquentes (< 5 ans). Les ports de Méditerranée, quant à eux, s'ensavent souvent moins vite, et sont donc dragués moins fréquemment [GROSDÉMANGE D., 2005].

Toute activité maritime repose en grande partie sur l'accès au port, lieu d'escale, de manutention, de ravitaillement, de construction et d'entretien des navires, que ce soit pour le commerce, la pêche ou la plaisance. Les Autorités Portuaires ont la responsabilité d'assurer l'accessibilité, en maintenant les caractéristiques physiques des chenaux et bassins telles qu'elles sont référencées dans les documents nautiques, conduisant ainsi à des opérations de dragage et à l'évacuation des

déblais qui en résultent. Auparavant, les opérations de dragage consistaient souvent à déplacer les déblais dragués en les immergeant au large.

À partir de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, la préoccupation des conséquences de ces immersions sur le milieu marin en général, sur la faune et la flore marines locales plus particulièrement, est de plus en plus forte. Il s'ensuit donc des évolutions réglementaires tant nationales qu'internationales visant à améliorer les pratiques régissant les dragages proprement dits, ainsi que les immersions.

I.1.1.2. Devenir des matériaux dragués

L'avenir des déblais de dragage pose de nombreuses problématiques, tant d'ordre technique qu'environnemental. Une attention toute particulière doit être portée aux opérations se réalisant à proximité de zones sensibles telles que les réserves protégées. De telles opérations engendrent un volume considérable de sédiments, et peuvent entraîner des modifications sur l'environnement marin.

Concernant les sédiments dragués non contaminés, plusieurs méthodes existent. Le clapage consiste à larguer les sédiments au large par l'ouverture du fond des chalands porteurs. L'évolution de ces déblais sur le fond dépend des conditions hydrodynamiques du milieu marin et des caractéristiques physiques des sédiments. Cette méthode de rejet induit un panache de turbidité dont la dispersion dépend de l'hydrodynamisme local. Les matériaux de nature sableuse sont généralement dirigés vers le génie civil : construction, remblais ou rechargement des plages.

Lorsque les sédiments présentent un niveau de contamination élevé en comparaison des niveaux de référence admis (partie I.1.2), le stockage ou le traitement à terre sera envisagé. Une évaluation des risques est alors réalisée afin de déterminer les impacts potentiels tant sur l'environnement terrestre que maritime. Le coût de ces opérations est particulièrement élevé.

I.1.1.3. Effets globaux du dragage et de la ré-immersion des sédiments

Plusieurs publications présentent les effets du dragage et de l'évacuation des produits dragués sur l'environnement. Le dragage entraîne des changements au lieu de prélèvements, le long du trajet éventuel vers le site de rejet, ainsi qu'au site de rejet lui-même. Pour ce qui est des impacts sur le milieu naturel proprement dit, nous pouvons identifier les effets principaux suivants [ALZIEU C., 1999 ; BOUTIN R., 2000] :

- Effets de **nature physique** :
 - accroissement de la turbidité,
 - modification de la topographie du fond et de l'hydrodynamisme,
 - modification des caractéristiques mécaniques des sédiments,
 - modification des équilibres sédimentologiques ;
- Effets de **nature chimique** :
 - modification de la composition chimique de la colonne d'eau (hausse de la concentration de matières en suspension, dispersion de contaminants et d'éléments nutritifs, diminution de la teneur en oxygène dissous),
 - modification de la composition chimique des sédiments (par oxydation, ou transfert de polluants avec la colonne d'eau) ;
- Effets de **nature biologique** :
 - ensevelissement ou perturbation de la faune et de la flore benthique,
 - étouffement des œufs et des larves de poissons,
 - modification des habitats aquatiques,
 - exposition des organismes à des substances toxiques.

En fait, les principales difficultés apparaissent avec la présence de contaminants dans les sédiments à draguer. Ces contaminants sont de différentes natures et il est courant de les classer en quatre groupes : les éléments nutritifs (notamment phosphore et composés azotés comme l'ammoniaque), les métaux (cadmium, plomb, zinc, cuivre,...), les substances organiques (HAP, PCB, pesticides,...) et les matériaux radioactifs.

I.1.2. Réglementation relative à la gestion des sédiments portuaires

I.1.2.1. Textes généraux

Le principe de protection des espaces maritimes a été adopté en 1972 par la ratification de la convention de Londres [sources : l'Organisation Maritime Internationale et le Bureau de la Convention de Londres 1972] qui vise à réglementer tous les types d'immersions en mer. De portée universelle, cette convention concerne tous les océans et les mers. D'autres textes de portée moins générale ont également été ratifiés par différents Etats : la Convention d'Oslo en 1972, la Convention de Paris en 1974, la Convention de Barcelone en 1976. La Convention

d'Oslo et la Convention de Paris concernent toutes deux l'Atlantique Nord-Est, et visent respectivement la prévention de la pollution marine issue des déversements effectués par les navires, et la prévention de la pollution marine d'origine tellurique. La convention de Barcelone se rapporte à la protection de la Méditerranée contre toutes les pollutions [BOUTIN R., 2000].

Depuis le début des années 1990, sont apparus de nouveaux textes réglementaires suite à une prise de conscience du risque potentiel que représentent les sédiments extraits lors des opérations de dragage. Plus récemment, en mars 1998, la Convention de l'OSPAR (pour OSlo-PARis) est entrée en vigueur. Résultant de la fusion de la Convention d'Oslo et de la Convention de Paris, elle engage « *les parties contractantes [à prendre] toutes les mesures possibles afin de prévenir et de supprimer la pollution ainsi que les mesures nécessaires à la protection de la zone maritime contre les effets préjudiciables des activités humaines, de manière à sauvegarder la santé de l'homme et à préserver les écosystèmes marins* » [article 2 de la convention d'OSPAR]. Cette convention introduit deux principes très importants, celui du pollueur-payeur, et celui de précaution.

La France, qui détient un vaste patrimoine maritime, a ratifié ces différents textes. Au niveau national, elle s'est également dotée de lois accompagnées de décrets d'application afin de limiter la dégradation qu'entraînent les activités humaines sur les milieux naturels maritimes. Une approche d'analyse des risques environnementaux liés aux sédiments contaminés a ainsi été développée par le groupe GEODE (Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement).

I.1.2.2. Réglementation nationale et seuils de pollution

Les opérations d'immersion de sédiments marins font l'objet d'autorisations préfectorales basées sur des dispositions réglementaires nationales prises en application des lignes directrices fixées par les conventions internationales OSPAR et Londres. Ces dispositions internationales qui régissent les immersions de matériaux de dragage résultent des travaux menés dans le cadre :

- de la Convention d'Oslo du 15 février 1972 sur la prévention de la pollution des mers par les opérations d'immersion ;
- de la Convention de Londres du 29 décembre 1972 sur la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion des déchets ;
- de la Convention de Paris du 22 septembre 1992 qui se substitue à celle d'Oslo et relative à la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (OSPAR 92).

Les pays membres ont également déterminé pour les éléments métalliques et les substances les plus toxiques, des seuils imposant des contraintes plus ou moins fortes en fonction de la toxicité de ces sédiments :

- Le **niveau 1** (N1) : concentrations en contaminants au-dessous desquelles l'immersion peut être autorisée mais une étude complémentaire est requise dès le dépassement de ce seuil.
- Le **niveau 2** (N2) : concentrations en contaminants au-dessus desquelles l'immersion serait susceptible d'être interdite sous réserve que cette interdiction soit la solution la moins dommageable pour l'environnement. Une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices peuvent laisser présager un impact potentiel de l'opération. Une étude d'impact approfondie est alors jugée indispensable.

En France, la stratégie retenue pour l'élaboration des valeurs guides est basée sur une exploitation statistique des teneurs en contaminants métalliques, mesurées lors des campagnes pluriannuelles. L'examen de la distribution des résultats permet de déterminer pour chaque contaminant la valeur dite de « bruit de fond » c'est-à-dire la teneur naturelle sans apport anthropique identifiable. Le Groupe d'Etudes et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement (GEODE) a proposé des valeurs guides exprimées en mg/kg de sédiment sec N1 et N2 pour les métaux (Tableau I.1) et les polychlorobiphényles (Tableau I.2) dans les sédiments destinés à l'immersion.

Contaminant	N1 (mg/kg)	N2 (mg/kg)
Arsenic	25	50
Cadmium	1,2	2,4
Chrome	90	180
Cuivre	45	90
Mercure	0,4	0,8
Nickel	37	74
Plomb	100	200
Zinc	276	552

Tableau I.1 : Valeurs guides des niveaux 1 et 2 pour les métaux (mg/kg de sédiment sec) retenues par la France (Arrêté du 14/06/2000)

Contaminant	N1 (mg/kg)	N2 (mg/kg)
PCB totaux	0,5	1
PCB 28	0,025	0,05
PCB 52	0,025	0,05
PCB 101	0,05	0,1
PCB 118	0,025	0,05
PCB 138	0,05	0,1
PCB 153	0,05	0,1
PCB 180	0,025	0,05

Tableau I.2 : Valeurs guides des niveaux 1 et 2 pour les polychlorobiphényles (mg/kg de sédiment sec) retenues par la France (Arrêté du 14/06/2000)

Dans le cadre du projet de recherche PNETOX (Programme National EcoTOxicologie), la détermination des valeurs guides a été étendue à des composés organiques toxiques, tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (Tableau I.3) et le tributylétain (Tableau I.4), présents dans les sédiments des zones portuaires confinées.

Contaminant	N1 (mg/kg)	N2 (mg/kg)
Fluoranthène	0,4	5
Benzo(b)fluoranthène	0,3	3
Benzo(k)fluoranthène	0,2	2
Benzo(a)pyrène	0,2	1
Benzo(ghi)pérylène	0,2	1
Indéno(1,2,3cd)pyrène	0,2	1

Tableau I.3 : Valeurs guides des niveaux 1 et 2 (mg/kg de sédiment sec) retenues pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Niveaux	µg/kg	Proposition
1	0 à 100	Immersion autorisée
2	100 à 400	Immersion autorisée sous réserve (bio-essais et étude locale d'impact)
3	≥ 400	Immersion autorisée sous réserve (étude d'impact approfondie)

Tableau I.4 : Niveaux de référence proposés pour le tributylétain (µg/kg de sédiment sec)

I.1.3. Projet ECODREDGE-MED : le dragage de Port-Camargue

I.1.3.1. Origines du projet



Figure I.1 : Photo aérienne de Port-Camargue
(source : régie autonome de Port-Camargue)

et d'exploiter le port de plaisance de Port Camargue, y compris la réalisation des travaux d'entretien, de renouvellement et d'extension du port, dans les limites du domaine public portuaire, issu de la concession accordée par l'Etat.

Port Camargue est un quartier de la commune du Grau-du-Roi, dans le département du Gard dans la région Languedoc-Roussillon. Aménagé depuis les années 1960, il s'agit aujourd'hui d'un des premiers ports de plaisance d'Europe en termes de capacité. Le port est géré par la régie autonome qui est un établissement local ayant l'autonomie financière et la personnalité morale. Son rôle est de gérer

Situé à proximité de réserves naturelles protégées Natura 2000, le port est d'autant plus concerné par les enjeux environnementaux du monde actuel. Le réseau Natura 2000 est un ensemble de sites naturels européens, terrestres et marins, caractérisés par la rareté et la fragilité des espèces sauvages, animales ou végétales, et de leurs habitats. La démarche Natura 2000 n'exclut pas la mise en œuvre de projets d'aménagements ou la réalisation d'activités humaines dans les sites Natura 2000, sous réserve qu'ils soient compatibles avec les objectifs de conservation des habitats et des espèces qui ont justifié la désignation des sites.

Par ailleurs, étant proche du Rhône, Port-Camargue subit des apports sédimentaires continus, et est soumis au régime de crues sédimentaires des petits fleuves côtiers. Les stocks sableux déplacés y sont encore importants [MOULIS D. et al., 2005]. En 2010, l'ensablement est tel que le dragage devient une nécessité pour assurer l'accessibilité aux plus grands bateaux. La régie autonome, qui gère le port de plaisance, initie alors le projet de recherche et développement ECODREDGE-MED, avec l'appui d'un consortium d'industriels (EMCC - entreprise du Groupe VINCI ayant pour activités le dragage, la construction maritime, le génie civil, les travaux de pose de conduite

et les travaux subaquatiques, BEC - entreprise de travaux publics, BRL - bureau d'études dans les domaines liés à l'eau, à l'environnement, à l'aménagement et au développement., SOLS Med - entreprise de construction d'ouvrages de génie civil) et de laboratoires de recherche de l'Ecole des Mines d'Alès et de l'Université de Montpellier. Le projet est co-financé par la Région Languedoc-Roussillon et BPI-France.

I.1.3.2. Objectifs du projet et procédé de dragage

Pour répondre aux enjeux socio-économiques et aux forts enjeux environnementaux, le projet ECODREDGE conçoit un chantier totalement embarqué à bord de barges : drague aspiratrice, unités de sélection des sédiments et unités de stockage des matériaux. Après sélection, ces matériaux divisés pourront être transportés par barges vers des sites de valorisation, par voie maritime ou fluviale. Quant aux matériaux les plus fins, en fonction de leur degré de contamination, ils seront soit redéposés dans le port au fur et à mesure du chantier (au lieu de la réimmersion en mer régulièrement réalisée), soit éliminés selon une filière classique.

Le principe d'un chantier totalement embarqué à bord de barges n'a jamais été réalisé alors que cette technique présente pourtant de nombreux avantages : réduction du nombre de sites pour les différentes opérations (dragage, stockage, traitement), limitation de la consommation d'espace littoral urbanisé ou protégé pour stocker des sédiments de dragage, et transport des matériaux par barges pour éviter les impacts négatifs du transport routier (risque de rejet sur la voirie, dégradation des chaussées, émission de gaz à effet de serre...).

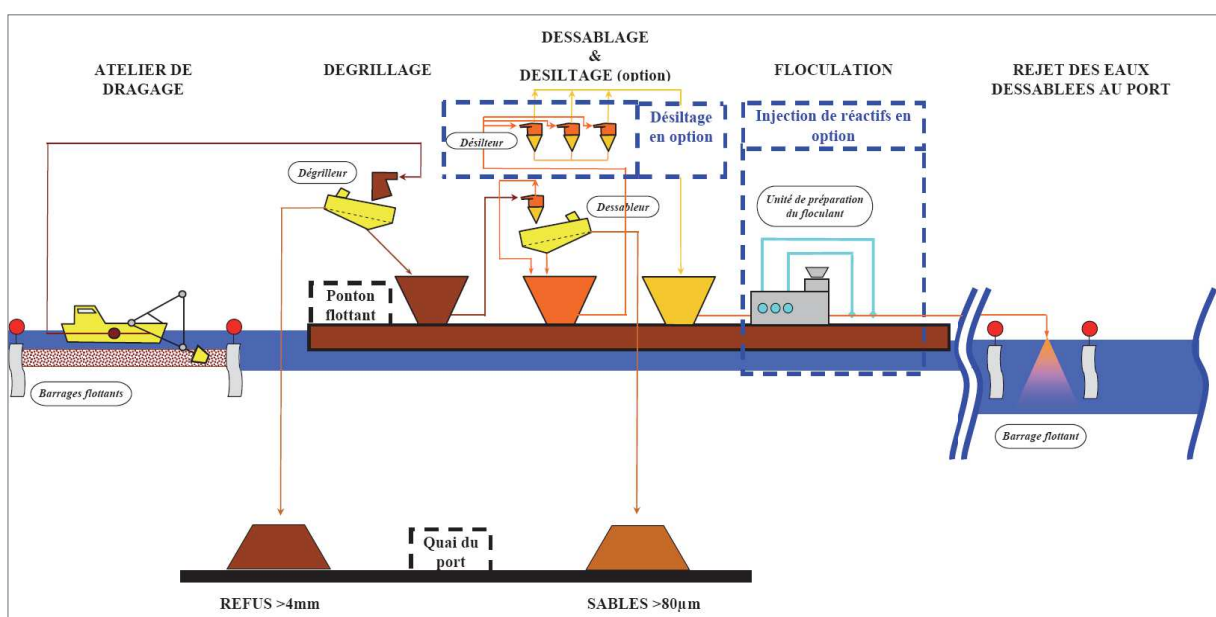


Figure I.2 : Schématisation du procédé de dragage et de traitement des sédiments (EMCC)

La technique développée pour le dragage et le traitement des sédiments dans le cadre du projet est décrite par la Figure I.2. Elle se décompose en cinq étapes. La première étape consiste en l'extraction des sédiments par la drague aspiratrice. Il s'ensuit l'étape de dégrillage sur un ponton flottant, où les sédiments sont triés selon leur granulométrie : dans un premier temps les éléments dont les dimensions sont supérieures à 4 mm sont retirées et exclues du procédé, puis une opération de sélection granulaire effectue une séparation des particules à 80 μm (étape de dessablage dont le diamètre de coupure a été déterminé dans le cadre de ces travaux de thèse). Les particules de dimension supérieure à 80 μm (sables) sont acheminées à quai pour être traitées puis valorisées. Les autres particules (vases) sont redéposées dans le port. Cette version du procédé est valable pour les sédiments non contaminés. En effet, dans le cas inverse, les vases sont stockées à terre. Des prélèvements sont effectués sur barge pour réaliser, en laboratoire, les analyses chimiques (contamination organique et métallique) et granulaires.

I.1.4. Conclusion

Le cadre de cette thèse est donc celui d'une problématique environnementale forte, du fait de la situation géographique de Port-Camargue (proximité avec des zones protégées Natura 2000) et de la réglementation relative à la protection des écosystèmes qui s'affirment de plus en plus. Par ailleurs, le port de Méditerranée n'a jamais été dragué depuis sa création dans les années 60, la connaissance quant à la composition de ses sédiments marins portuaires est donc limitée.

I.2. Connaissances des sédiments marins

Ce second volet décrit de façon globale les connaissances scientifiques acquises sur les sédiments marins portuaires. La première partie est une description globale sur leur origine, leur formation et les moyens de les classer dans les domaines des matériaux, de la chimie et de la physico-chimie. Nous décrivons ensuite plus précisément la composition minéralogique et chimique relatée dans la littérature, mettant ainsi en évidence les caractéristiques physico-chimiques de surface et d'interface qui jouent un rôle vis-à-vis des phénomènes de sédimentation et des transferts de matière particulaire et moléculaire. La dernière partie est axée sur un composant particulier des sédiments marins portuaires, la pollution, et plus précisément la pollution organique tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

I.2.1. Formation et classification

I.2.1.1. Origine et formation des sédiments

Par définition, les sédiments représentent un ensemble de matériaux issus de l'usure des continents par des mécanismes mécaniques ou physiques, menant à la fragmentation de matériaux, ou/et par des altérations chimiques, conduisant alors à des éléments en solution. Les particules et les matières en suspension sont ensuite transportées dans l'eau et finissent par se déposer (cas des éléments solides, on parlera alors de sédiments détritiques), ou par précipiter (cas des éléments en solution, on parlera dans ce cas de sédiments d'origine chimique) dans un milieu favorable à leur sédimentation (estuaires, zones portuaires, bassins de retenue,...). Selon l'origine de ces éléments constituant les sédiments, on distingue quatre sources [SCHNEIDER G., 2001] :

- une **source terrigène** (érosion des terres émergées) ;
- une **source endogène** (à partir du bassin de sédimentation comme les débris de macrophytes (plantes aquatiques) ou encore les fragments de coquilles des organismes) ;
- une **source liée à la néoformation** (altération, de transferts et de précipitations qui peuvent se produire dans le bassin de sédimentation ou à l'intérieur du sédiment durant la diagenèse) ;

- et une **source anthropique** (liée aux activités humaines et industrielles portuaires, donc souvent fortement contaminée).

Dès leur dépôt, les particules minérales et organiques commencent à subir différents processus chimiques et biologiques qui sont regroupés sous le terme de diagenèse :

- les **réactions de précipitation et de dissolution** qui jouent un rôle décisif, particulièrement pour la régulation de la concentration des éléments majeurs comme le calcium, les carbonates, les silicates,... [SIGG L. et al., 2000] ;
- les **réactions d'oxydoréduction** qui vont fortement influencer sur le devenir des polluants métalliques, mais aussi conditionner la dégradation de certaines substances organiques. Le processus le plus important dans les réactions redox est la dégradation de matière organique, avec changement d'état d'oxydoréduction du carbone [ATTEIA O., 2005] ;
- les **échanges d'ions** (*cas des minéraux argileux*) induisant la formation de complexes de sphère externe (liaison électrostatique) et des complexes de sphère interne (liaison covalente et électrostatique avec les sites de surface) ;
- et la **bioturbation** qui englobe l'ensemble des perturbations des couches sédimentaires induites par l'activité des organismes vivant à la surface ou dans les sédiments.

Plus tard, les sédiments deviendront de la roche sédimentaire. Cette transformation s'effectue principalement par l'intermédiaire de deux phénomènes physique et chimique qui sont respectivement la compaction et la cimentation.

I.2.1.2. Classification des sédiments

Les sédiments peuvent être caractérisés par la granulométrie et la composition chimique et minéralogique des fractions solides le constituant [BOUTIN R., 2000]. Il existe plusieurs nomenclatures qui varient selon les auteurs et/ou les pays (Tableau I.5). Il est cependant important de noter que la classification des particules inorganiques par leur dimension ne reflète pas exactement la minéralogie des sédiments. Un minéral argileux peut par exemple avoir un diamètre supérieur à 2 μ m et à l'inverse toutes les particules de taille inférieure à 2 μ m ne sont pas systématiquement des minéraux argileux [GRABOWSKI R. C. et al., 2011].

	Classification d'après Migniot		Classification d'après Aminot et al.		Classification d'après Koh et Chang	
Rudites >2mm	Blocs	> 200 mm	Blocs	> 20 mm	Graviers	> 2 mm
	Galets	20-200 mm	Graviers	2-20 mm		
	Graviers	2-20 mm				
Arénites 50/63µm à 2mm	Sables très grossiers	1-2 mm	Sables	50/63 µm – 2mm	Sables	63 µm – 2 mm
	Sables grossiers	0,5-1 mm				
	Sables moyens	0,25-0,5 mm				
	Sables fins	125-250 µm				
	Sables très fins	64-125 µm				
Lutites ou pélites <50/63µm	Silts	4-64 µm	Silts	2 µm – 50/63 µm	Silts	4-63 µm
	Précolloïdes	0,12-4 µm	Argiles	< 2 µm	Argiles	< 4 µm
	Colloïdes	< 0,12 µm				

Tableau I.5 : Classements granulométriques suivant différents auteurs selon [BOUTIN R., 2000]

En 1968, l'AIPCN (Association Internationale Permanente des Congrès de Navigation) a constitué une commission internationale d'étude pour la classification des sédiments à draguer. L'un des objectifs qui lui était assigné était la création d'un référentiel commun de classification des sols et roches admis et utilisable par les différents acteurs de l'industrie du dragage [BOUTIN R., 2000]. Cette classification est présentée dans le Tableau I.6.

Dénomination		Taille des grains
Blocs, cailloux	Granuleux (sans cohésion)	>60mm
Graviers		2-60mm
Sables		gros : 0,6-2mm
		moyens : 0,2-0,6mm
	fins : 0,06-0,2mm	
Limons	Doués de cohésion	gros : 20-60µm
		moyens : 6-20µm
		fins : 2-6µm
Argiles		<2µm

Tableau I.6 : Classification des sédiments d'après l'AIPCN (Association Internationale Permanente des Congrès de Navigation)

Les différentes classes de sédiments interviennent rarement seules. On distingue alors plusieurs faciès lithologiques qui varient encore avec les auteurs ou les pays [BOUTIN R., 2000]. L'abaque triangulaire de Taylor, qui utilise uniquement la granulométrie, permet de baptiser un sol (argile,

limon, sable, limon argilo-sableux,...); cette classification est couramment utilisée. A l'international, ce triangle est utilisé et référencé par l'USDA (United States Department of Agriculture Soil Textural Classification Triangle) [OWENS P. R. et RUTLEDGE E. M., 2005] (Figure I.3).

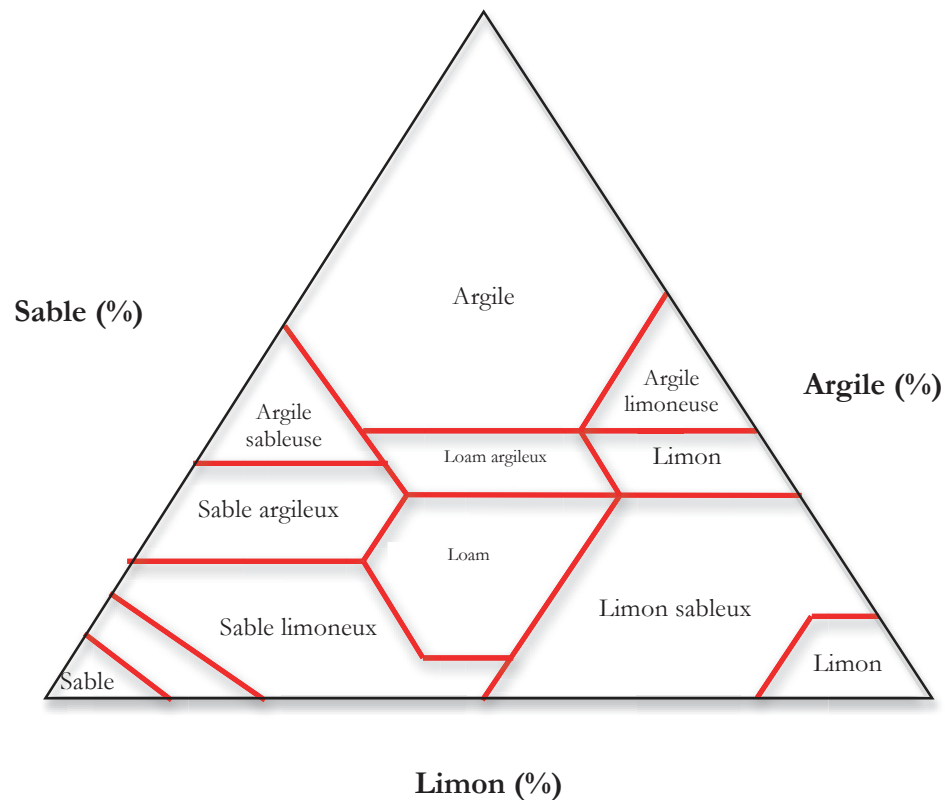


Figure I.3 : Abaque triangulaire de Taylor pour classer un sol (US Department of Agriculture Soil Textural Classification Triangle [OWENS et RUTLEDGE, 2005])

I.2.2. Caractéristiques chimiques, physico-chimiques et granulaires des sédiments marins

Un sédiment marin est un milieu complexe, composé de trois phases différentes, présentes en proportions variables :

- la phase solide, constituée de particules minérales (sables, argiles, carbonates, oxydes et hydroxydes métalliques) et de substances organiques (organismes vivants, débris animaux et végétaux, humus, substances humiques) ;
- la phase liquide correspondant à l'eau de mer contenant des substances solubles (ions, matière organique dissoute, polluant sous forme dissoute) ;
- et, en moins grande proportion, la phase gazeuse (bulles).

I.2.2.1. Minéralogie et aspects granulaires de la fraction minérale particulaire

La fraction minérale est généralement composée de quartz et de carbonates qui constituent le sable, d'argiles et de limons (différenciés principalement par leur dimension particulaire). Le comportement à la sédimentation des matériaux sableux est bien connu de nos jours. Il est relativement simple puisque toutes les interactions entre les particules sont exclusivement dominées par les forces de contact et par la gravité. Par ailleurs, les surfaces de contact (surfaces spécifiques) sont peu importantes et donc peu associées aux contaminants [FONTAINE T. A. et al., 2000]. En revanche, les éléments plus fins comme les argiles et les limons ont des comportements plus complexes, et leurs interactions avec l'environnement (rapport surface/volume important) en font à l'heure actuelle des sujets d'étude. Les limons (ou silt en anglais) présentent essentiellement des minéraux primaires tels que le quartz (SiO_2), les feldspaths ($\text{K(AlSi}_3\text{O}_8)$) et la calcite (CaCO_3) [GRABOWSKI R. C. et al., 2011]. Les minéraux argiles quant à eux sont des aluminosilicates, contenant essentiellement de l'aluminium, qui présentent une structure cristalline en feuillets.

Les différents éléments minéraux présentent des morphologies distinctes. Quelques auteurs se sont intéressés à ces aspects granulaires. Huang Q. et al. (2008) soulignent la différence entre les fractions granulaires vis-à-vis de leur morphologie (Figure I.4). Ainsi, plus la taille des particules augmente, plus ces dernières présentent une surface lisse. Les images MEB de la fraction argileuse (Figure I.4-A) révèlent de nombreuses particules microniques agglomérées les unes avec les autres, donnant un aspect « émoissé ». La fraction composée de limon (Figure I.4-B) est aussi constituée de ces agglomérats (environ $20\mu\text{m}$), mais également de plus gros éléments dont la surface est moins émoissée que pour la fraction argileuse, mais aussi moins lisse que pour la fraction sableuse (Figure I.4-C et Figure I.4-D).

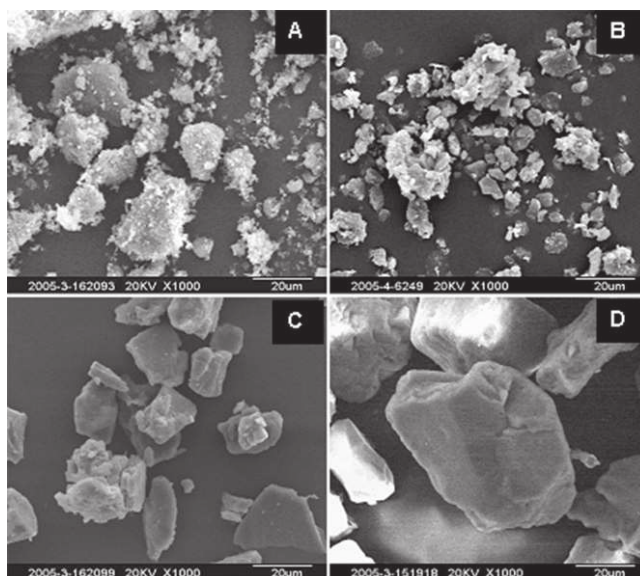


Figure I.4 : Micrographes d'éléments minéraux observés dans des sédiments [HUANG Q. et al., 2008]

Carol E. S. et al. (2012) ont procédé aux mêmes investigations, sur des sédiments provenant d'une baie en Argentine (Figure I.5). Les grains présentent tous des tailles et des formes différentes. Sur les Figures 5b, 5c et 5d, les particules de quelques dizaines de microns sont recouvertes de toutes petites particules ($<10\mu\text{m}$). Par analyse élémentaire (MEB-EDX), ils obtiennent la composition chimique élémentaire globale : silicium, oxygène et aluminium principalement, puis en plus faible proportion du calcium, potassium et du fer. Ces résultats, couplés à des diffractogrammes, montrent la présence de quartz, de feldspaths, et plus ponctuellement de calcite, d'hématite et de kaolinite.

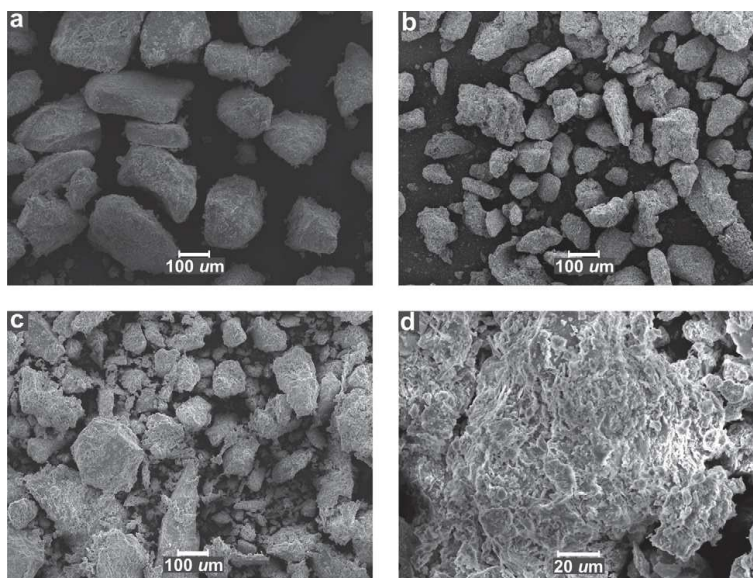


Figure I.5 : Micrographes d'éléments minéraux observés dans des sédiments [CAROL E. S. et al., 2012]

Les minéraux argileux sont généralement les éléments les plus actifs d'un point de vue électrochimique. Ils sont principalement responsables de la nature cohésive des sédiments fins [GRABOWSKI R. C. et al., 2011]. L'état de surface et l'arrangement géométrique des particules constituant les minéraux argileux mettent en jeu de nombreux processus physico-chimiques [BOUTIN R., 2000]. Il existe plusieurs familles d'argile qui n'ont pas toutes les mêmes propriétés et qui se distinguent principalement par leur composition chimique et par la distance séparant les feuillets.

- La kaolinite est constituée d'une association de tétraèdres formés autour d'ions silicium et d'octaèdres formés autour d'ions aluminium. Une des faces de chaque feuillet présente des groupes -OH en surface ; les équilibres acide-base de ces groupements confèrent aux particules de kaolinite une faible charge électrique qui dépend du pH : positive en milieu acide et négative en milieu basique.

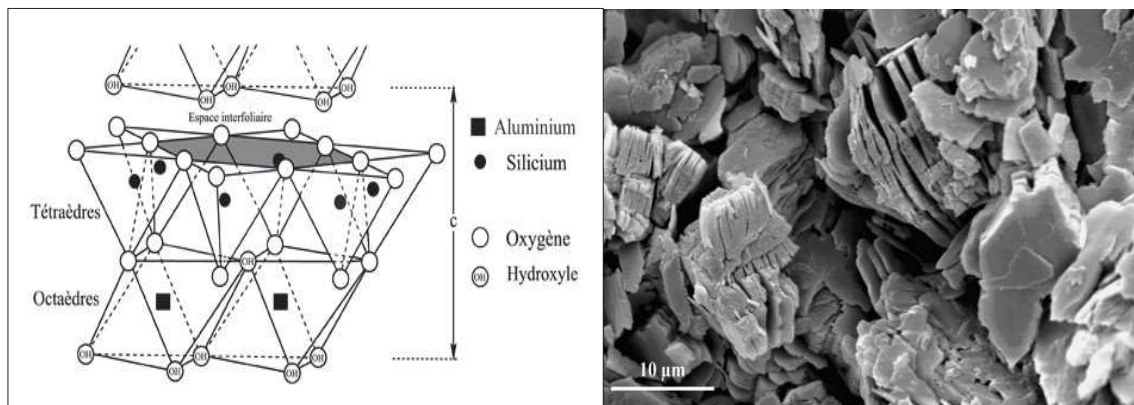


Figure I.6 : Structure de la kaolinite (Source image : Nicole Liewig, IPHC, CNRS, Strasbourg)

- Les smectites présentent une charge négative élevée, compensée par des cations interfoliaires. Ces ions s'entourent très souvent de molécules d'eau, induisant ainsi un gonflement de la particule.
- Et les illites, qui sont proches des smectites mais les cations compensateurs ne sont pas échangeables, ils s'imbriquent dans des cavités formées par les atomes d'oxygène d'autres feuillets, contribuant ainsi à rigidifier l'empilement des feuillets.

La surface des particules d'argile présente donc généralement des charges négatives résultant de l'adsorption d'anions et de substitutions isomorphes. Dans l'eau, ces charges sont contrebalancées par une couche d'ions positifs (tels que Ca^{2+} , Li^+ , K^+ , Fe^{2+} hydratés ou non) [COUSSOT P. et ANCEY C., 1999].

Les oxydes et hydroxydes métalliques sont présents en grande abondance dans la croûte terrestre, et plus particulièrement, dans la fraction inférieure à 2 μm . De par leur abondance et leur faible solubilité aux pH, l'aluminium, le fer et le manganèse constituent la plupart de ces oxydes et hydroxydes. Ils ne représentent souvent qu'une faible partie du poids sec des matières solides, mais possèdent de grandes surfaces spécifiques, sur lesquelles les métaux ainsi que les anions peuvent se fixer [SIGG L. et al., 2000].

I.2.2.2. Caractéristiques chimiques, physico-chimiques et granulaires de la fraction organique

La matière organique, présente dans les sédiments marins, peut être d'origine naturelle, essentiellement végétale ou bactérienne, ou d'origine anthropique, et donc issue des activités humaines (pratiques agricoles : pesticides, engrais azotés et phosphorés ; combustion des énergies fossiles : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; industries papetières : phénols, dérivés chlorés ; ...). Elle se présente sous divers états, la matière organique particulaire (des colloïdes de dimension inférieure au micron, jusqu'aux particules décantables, de dimension supérieure à 100 μm) et la matière organique dissoute [GRABOWSKI R. C. et al., 2011]. Elle est généralement composée de biopolymères (polysaccharides, lipides, protéines, lignine,...), de substances humiques (ratio O/C important) dérivées des biopolymères et de kérogène et de noir de carbone (lente décomposition des éléments précédents, ratio O/C faible) [HUANG W. et al., 2003].

Les substances humiques sont constituées de macromolécules dont la taille varie de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de g/mol. Elles sont constituées par :

- des acides fulviques ; solubles dans l'eau, ces molécules sont caractérisées par une coloration jaunâtre ;
- des acides humiques ; solubles à pH basique uniquement et caractérisés par une coloration noirâtre ;
- des humines, ou humus ; fraction peu soluble en milieu aqueux.

Les substances humiques possèdent des groupes fonctionnels de différentes natures : acides carboxyliques, énols, alcools, phénols, cétones,... [HUANG W. et al., 2003]. Tous ces groupes donnent un caractère polaire aux substances humiques. Par ailleurs, la présence de nombreux cycles aromatiques leur permet de présenter des sites hydrophobes.

Tous les sédiments issus d'un environnement aquatique présentent une fraction organique. En effet, même des grains de sables « purs », c'est-à-dire sans argile et sans silt, développent sur leur surface une couche de matière organique [GRABOWSKI R. C. et al., 2011]. Cette matière

organique peut s'adsorber directement sur les particules minérales ou organiques par différentes interactions qui seront traitées ultérieurement (Chapitre I.4.). La matière organique peut donc modifier la capacité d'adsorption des surfaces minérales, en bloquant l'accès aux sites réactifs [CAROL E. S., 2012]. C'est pourquoi la détermination de la quantité et de la nature de la matière organique contenue dans une matrice sédimentaire est nécessaire à la compréhension des interactions physico-chimiques dans cette même matrice. La détermination du carbone organique total (COT), élément le plus abondant de la matière organique, peut être un bon indicateur pour suivre la quantité de matière organique dans une matrice [CAROL E. S., 2012].

I.2.2.3. La phase liquide : l'eau de mer

Les sédiments sont également constitués d'eau, présente sous différentes formes, et dont la teneur est très variable (de l'ordre de 100 à 300%). Ses différentes formes sont les suivantes [COLIN F. et GAZBAR S., 1995 ; GROSDÉMANGE D., 2005] :

- | | | |
|-----------------------|---|---|
| Eau
interstitielle | { | <ul style="list-style-type: none">• l'eau libre, qui n'est pas liée à la matrice solide et circule donc librement entre les particules (s'élimine par simple décantation) ;• l'eau capillaire, liée à la matrice solide par des forces de capillarité qui créent entre les grains des forces d'attraction (s'élimine par filtration) ;• l'eau colloïdale ou l'eau physisorbée, qui hydrate les colloïdes (s'élimine, tout comme l'eau capillaire, par des procédés mécaniques de séparation liquide-solide) ;• et l'eau intercellulaire ou chimisorbée, qui est liée chimiquement à la surface des particules et constitue un film autour d'elles (séparable seulement par des moyens thermiques). |
|-----------------------|---|---|

En dehors du chlorure de sodium qui représente 85% de la salinité totale, on note la présence des ions bicarbonates (ou hydrogénocarbonates), calcium et sulfates. Les proportions relatives des principaux sels restent constantes d'une mer à une autre. Cette propriété est évoquée sous l'appellation de loi de Dittmar [COPIN-MONTEGUT G., 2002] (Tableau I.7). En revanche, dans l'eau interstitielle, ces concentrations peuvent évoluer.

Ion sodium	Na^+
Ion magnésium	Mg^{2+}
Ion calcium	Ca^{2+}
Ion potassium	K^+
Ion strontium	Sr^{2+}
Ion chlorure	Cl^-
Ion sulfate	SO_4^{2-}
Hydrogénocarbonate et carbonate	$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$
Ion bromure	Br^-
Ion fluorure	F^-

Tableau I.7 : Principales espèces présentes dans l'eau de mer, d'après [COPIN-MONTEGUT, 2002]

I.2.2.4. Caractéristiques de surface et d'interface

Les sédiments, constitués par les différents éléments présentés ci-avant, sont caractérisés par des propriétés de surface et d'interface qui jouent un rôle primordial quant à leur comportement vis-à-vis des phénomènes de sédimentation et des transferts de matière particulaire ou moléculaire.

a. Notion de porosité et de surface spécifique

La matière solide constituant une particule, ou un ensemble de particules (agglomérat ou agrégat), n'occupe pas obligatoirement la totalité du volume défini par le contour externe de celle-ci. En effet, les particules solides peuvent comporter des cavités appelées pores, ouvertes ou non sur l'extérieur. Les pores sont généralement répartis en trois catégories : les micropores ($< 2\text{nm}$), les mésopores ($2\text{-}50\text{ nm}$) et les macropores ($> 50\text{nm}$) [ROUQUEROL F. et al., 2003 ; SALEH K. et GUIGON P., 2009]. La porosité existe à tous les niveaux dans les sédiments (Figure 7) [PIGNATELLO J., 1998]. Les espaces entre les particules agglomérées les unes avec les autres sont appelés espaces interparticulaires, caractérisés généralement par les mésopores et/ou les macropores. Les espaces dans la particule sont de la même façon appelés espaces intraparticulaires, soit généralement des mésopores et/ou micropores. Les minéraux argileux présentent également une porosité interne, les espaces interfeuilletés correspondant à des micropores [PIGNATELLO J., 1998].

Le volume d'une particule correspond à la somme du volume de solide et du volume de vide qu'elle contient. On définit alors la porosité interne d'un grain comme le rapport entre le volume des pores et le volume total du grain délimité par son enveloppe externe (Figure I.7). De la même manière, le volume d'un agglomérat de particules comprend le volume des particules, y compris leur porosité interne ainsi que le vide interparticulaire.



Figure I.7 : Porosité dans les sédiments marins (de gauche à droite : espace interparticulaire ; espace intraparticulaire ; espace interfeuille) d'après [PIGNATELLO J., 1998]

Par ailleurs, on désigne la surface spécifique comme l'aire développée par la surface totale des interfaces du solide par unité de masse ou de volume du solide. La surface BET d'un ensemble de particules représente la surface totale, c'est-à-dire à la fois la surface externe et la surface interne (porosité ouverte) des particules. La détermination de la surface spécifique BET est généralement obtenue par adsorption d'azote, les pores de taille inférieure à 5Å (dimension d'un atome d'azote) ne sont donc pas pris en compte [DELLE SITE A., 2001].

La surface spécifique dépend de la distribution granulométrique des particules composant le sédiment. Huang et al. (2008) observent des surfaces spécifiques BET allant de 2,2 m².g⁻¹ (sable >200µm) à 70,4 m².g⁻¹ (argile <2µm). Carol E. S. et al. (2012) parviennent aux mêmes conclusions : les sédiments contenant majoritairement des particules sableuses (58 à 87% de particules >63µm), ont des surfaces spécifiques moins importantes (4-15m².g⁻¹) que les sédiments fins (60 à 88% de particules <63µm : 55-75 m².g⁻¹).

b. Potentiel zêta : notions sur le modèle de la double couche électronique

L'une des principales caractéristiques d'un solide divisé dans l'évaluation des interactions interparticulaires est le potentiel zêta [DAOUD M. et WILLIAMS C., 1995 ; TADROS T. F., 2012 ; POLLASTRI S. et al., 2014]. Pour comprendre et expliquer ce paramètre d'interface, il est nécessaire de rappeler quelques notions théoriques sur le modèle de la double couche électronique.

En présence d'eau (cas des suspensions), la surface des particules peut libérer des ions au sein de la phase liquide en créant ainsi des charges de surface. L'interface ainsi chargée attire les ions de charges opposées ; une certaine distribution des ions s'opère. Les ions de charge opposée à la charge superficielle (contre-ions) ont tendance à se concentrer au voisinage de la surface (couche de Stern) alors que les ions de même charge (co-ions) sont repoussés vers l'extérieur (couche

diffuse), ceci malgré l'agitation thermique qui contrarie cette distribution préférentielle. Une description de ces zones est généralement donnée par le modèle de la double couche électronique de Gouy et Chapman [DAOUD M. et WILLIAMS C., 1995] (Figure I.8).

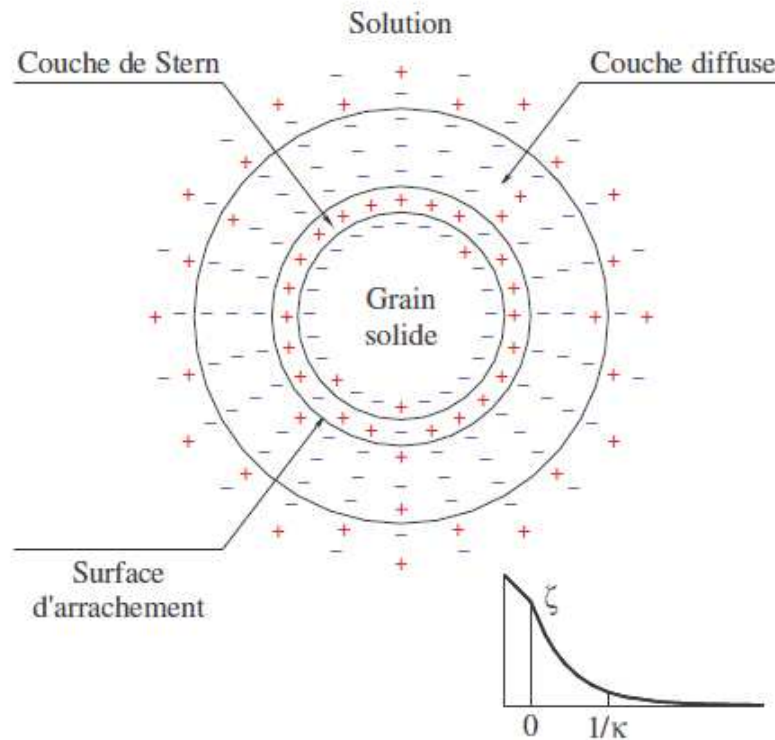


Figure I.8 : Double couche électronique et évolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance entre la surface et la phase liquide (Inspiré de [DAOUD M. et WILLIAMS C., 1995])

La théorie de la double couche de Gouy-Chapman détermine la distribution des charges et du potentiel en fonction de la distance à la surface de la particule. Cette théorie décrit une décroissance exponentielle du potentiel en partant de la surface (considérée comme plane) selon le modèle :

$$\psi(x) = \psi_s e^{-Kx}$$

où ψ est le potentiel à la distance x , ψ_s le potentiel de la surface chargée et K le paramètre de Debye-Hückel ($1/K$ représente l'épaisseur de la double-couche et correspond à la portée des forces électrostatiques) [DAOUD M. et WILLIAMS C., 1995].

Quand on applique un champ électrique au sein de la suspension, les particules se déplacent sous l'effet de la force exercée par le champ sur leurs charges superficielles (phénomène d'électrophorèse). Lorsqu'une particule se déplace, elle déplace solidement sa couche de Stern et une partie de sa couche diffuse. Il existe alors un plan situé entre la couche de Stern et la

couche diffuse, ce plan est nommé plan de cisaillement (Figure 9). La valeur moyenne du potentiel au niveau de la surface du plan de cisaillement est appelée potentiel zêta ζ , servant de substitut au potentiel de surface, et représente le potentiel électrostatique des particules dans la solution.

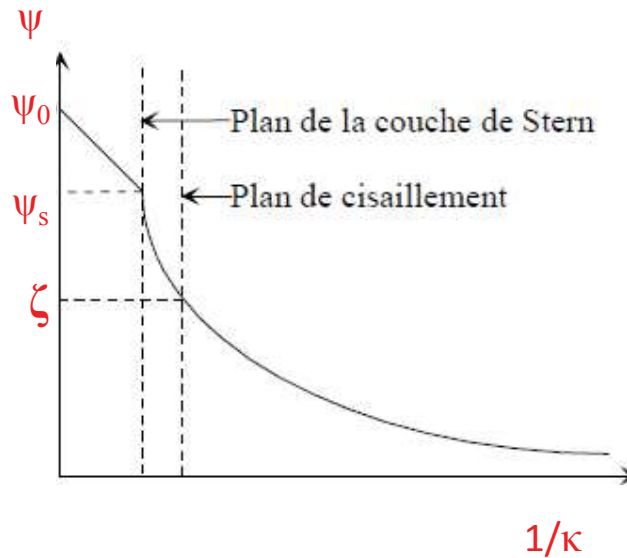


Figure I.9 : Evolution du potentiel électrocinétique et désignation du potentiel zêta ζ

Cette valeur est reliée à la notion de cohésion dans les sols fins. Ces interactions jouent un rôle primordial dans la stabilité et la sédimentation des suspensions et donc dans la dispersion des particules [TADROS T. F., 2012 ; POLLASTRI S. et al., 2014]. Le potentiel zêta ζ est ainsi employé pour caractériser les interactions électrostatiques :

- $<10\text{mV}$: agglomération favorisée
- $10 \text{ à } 30\text{mV}$: début d'instabilité
- $>30\text{mV}$: dispersion stable

Il est calculé à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique de la particule (vitesse de migration électrophorétique dans un champ électrique). Le calcul du potentiel zêta dépend du rapport entre $1/K$ et d . Dans le cas d'un échantillon dispersé dans un milieu de potentiel chimique élevé avec K proche de 1,5, le modèle de Smoluchowski est classiquement utilisé.

$$\mu_e = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta}$$

où μ_e est la mobilité électrophorétique ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); ζ le potentiel zêta (V). Pour l'eau à 25°C , ϵ_r , la permittivité relative du milieu, est de 78.6 F.m^{-1} , ϵ_0 vaut $8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ et η la viscosité du milieu liquide (pour l'eau, $9.9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$):

$$\zeta = 1,282 \times 10^6 \times \mu_e$$

Dans le domaine des sédiments marins, le potentiel zêta n'est pas encore étudié. Kim et Sansalone (2008) s'en sont servi comme paramètre de stabilité des particules très fines ($<2\mu\text{m}$) transportées dans les eaux urbaines. Leurs valeurs varient entre -15mV et -30mV pour des forces ioniques entre 3 et 15mM. Ils relient le potentiel zêta à la minéralogie (-28mV pour les smectites et -35mV pour les suspensions de kaolins), au pH et à la force ionique du milieu. Plus la force ionique est importante, plus la double couche de la particule est comprimée, causant des potentiels zêta moins négatifs et des phénomènes d'agglomération. De même, plus le pH diminue plus le potentiel zêta augmente.

I.2.3. Pollution des sédiments marins

Depuis le début de l'ère industrielle, certains compartiments sédimentaires ont reçu des apports importants en contaminants organiques (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, PolyChloroBiphényles, composés phytosanitaires,...) et métalliques (Cd, Pb, Zn, ...). De par leurs propriétés chimiques, ces éléments ont tendance à s'accumuler dans la phase solide. Les activités portuaires sont ainsi susceptibles de générer une pollution des sédiments qui peuvent alors devenir extrêmement toxiques pour les écosystèmes marins. Dans les ports de plaisance et les marinas, les peintures antifouling des bateaux constituent une source majeure de métaux. Les peintures, par exemple, au Tributyl-étain (TBT) ont été largement appliquées dans le passé. Cependant, depuis 2008, les systèmes antisalissures susceptibles de libérer des organostanniques sont totalement proscrits.

I.2.3.1. Classification des polluants présents dans l'environnement marin

Les polluants présents dans l'environnement sont très nombreux et il est courant de les diviser en grandes classes [ATTEIA O., 2005].

- les nutriments, principalement l'azote (nitrate par exemple) et le phosphore, ne sont que peu toxiques en tant que tels mais conduisent à d'importantes modifications des écosystèmes aquatiques, phénomène connu sous le nom d'eutrophisation ;
- les métaux lourds, qui représentent la majeure partie des métaux existants, sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles. Les éléments les plus courants dans

l'environnement sont le plomb, le zinc, le cuivre, le cadmium, le chrome et le mercure ;

- les polluants organiques industriels représentent une famille immense comprenant de très nombreux produits qui sont eux-mêmes répartis en catégories ;
- les pesticides sont presque exclusivement des molécules organiques, incluant parfois des métaux dans leur structure ;
- les produits pharmaceutiques et dérivés pris en compte récemment, résultent de la consommation importante de médicaments dont une proportion, parfois élevée, se retrouve dans les eaux usées ;
- les polluants biologiques, bactéries, virus et protozoaires proviennent essentiellement des excréments animaux ou humains ;
- les éléments radioactifs sont relativement rares, les sources provenant des centrales nucléaires et des activités de retraitement, mais aussi en grande partie des eaux résiduelles des hôpitaux ou de certaines roches.

I.2.3.2. Cas des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

a. Présentation générale des HAP

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des molécules carbonées formées par la condensation linéaire ou angulaire de cycles benzéniques. Il existe de nombreux HAP, qui diffèrent par le nombre et la position de cycles aromatiques (Figure I.10). Les HAP sont rencontrés dans l'environnement sous forme non substituée ou substituée par des radicaux alkyles. Ils sont souvent nommés dans la littérature sous le terme de Contaminants Organiques Hydrophobes (COH ou HOC en anglais) [LATIMER J. S. et al., 1999].

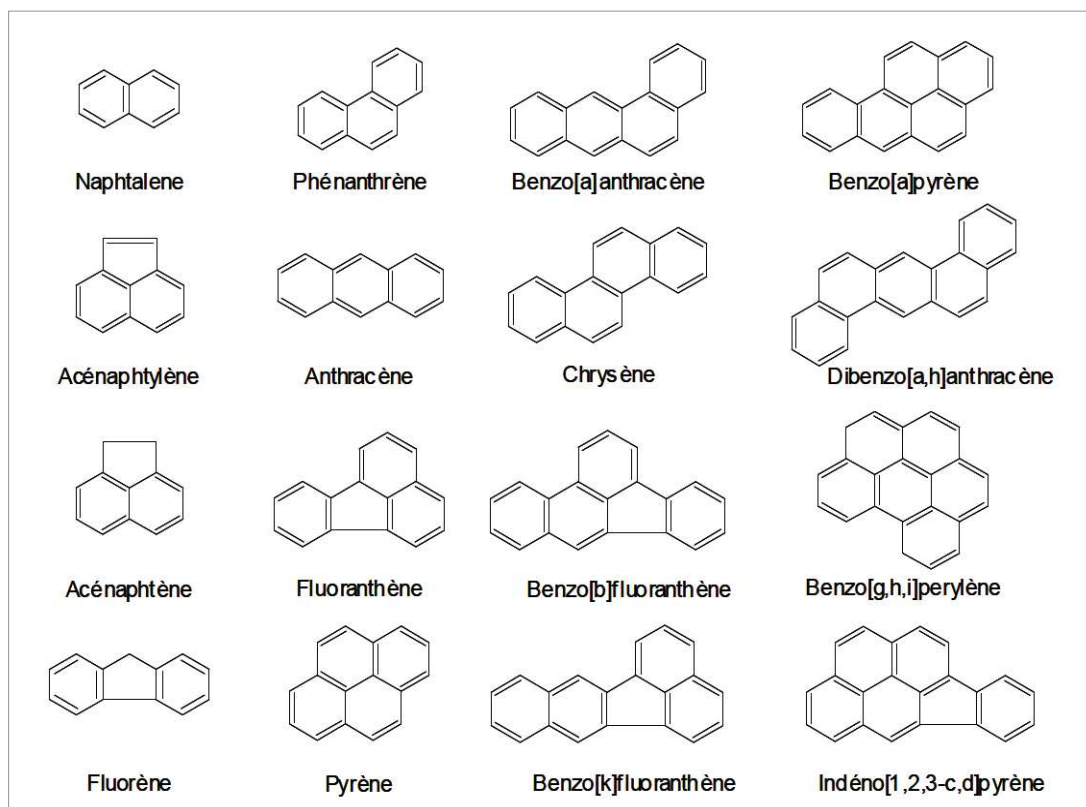


Figure I.10 : Structures moléculaires des 16 principaux HAP [ATTEIA O., 2005]

Leur masse molaire est comprise entre 128 g/mol et 300 g/mol. Les HAP, qui se caractérisent notamment par leur persistance dans l'environnement ainsi que leur toxicité reconnue vis-à-vis de nombreux organismes vivants, ont été inclus dans les listes de polluants prioritaires de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency, 1993) et de l'Union Européenne (DCE, 2000). Il a été reconnu que l'exposition chronique à certains HAP peut induire des mutations et des cancers chez de nombreuses espèces. La solubilité et le degré de dégradation sont deux autres paramètres qui peuvent influencer de manière importante la distribution des HAP entre les différents compartiments de l'environnement. La solubilité a tendance à diminuer avec le nombre de cycles aromatiques. Les HAP présentent par ailleurs une forte affinité vis-à-vis de la matière organique.

b. Sources et transport vers le milieu aquatique

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont rejetés dans l'environnement à la suite de processus naturels ou anthropiques. Au voisinage de zones fortement industrialisées et urbanisées, les hydrocarbures d'origine anthropique semblent prédominer sur ceux d'origine naturelle. Les HAP sont formés essentiellement à la suite de la combustion incomplète de matière organique (origine pyrolytique). Les origines naturelles de HAP incluent entre autres les feux de forêt et de prairies, l'activité volcanique, ... Les origines anthropiques sont nombreuses, on peut

notamment citer le déversement de produits pétroliers ainsi que la combustion de matière organique (combustibles fossiles) liée à la production d'énergie, à la circulation automobile et à certains processus industriels [BAUMARD P. et al., 1998].

Les HAP peuvent être transportés vers le milieu aquatique par dépôt sec ou humide, directement sur les masses d'eau ou sur les sols du bassin versant où ils peuvent ensuite être lessivés. Le lessivage, naturel ou non, des sols et des voiries constitue en effet une voie d'accès importante au milieu aquatique, ainsi que le déversement de produits pétroliers, d'eaux résiduares urbaines et industrielles contaminées.

c. Concentration en HAP dans la mer Méditerranée

Baumard P. et al. (1998) ont mené une étude sur différents sites en Méditerranée en 1998 afin de déterminer la concentration en HAP contenus dans les sédiments et dans les moules. Ils ont trouvé une concentration en HAP nettement plus élevée dans les sites empruntés par le transport maritime tels que les ports (1700-8400 ng.g⁻¹) que dans les sites non portuaires (<1000 ng.g⁻¹). Par ailleurs, il semble que ces polluants soient principalement d'origine pyrolytique.

Dans une autre étude, des chercheurs ont étudié les HAP dans les sédiments de surface issus du Golfe du Lion [BOULOUBASSI I. et al., 2012]. Sur 40 sites de prélèvement, ils ont déterminé la concentration totale des HAP, soit 161 à 2176 ng.g⁻¹, et la concentration de 12 HAP souvent rencontrés dans la littérature, soit 109 à 1529 ng.g⁻¹. Ils ont mis en évidence les concentrations élevées dans la zone pro deltaïque (entre Port-Camargue et Marseille), comme l'indique la figure ci-après. Ils définissent également quantitativement les apports en HAP, estimés à 12,42 T/an dont 10,8 T/an qui proviennent du Rhône. Par ailleurs, 9,3 T/an sont emprisonnées dans le compartiment sédimentaire.

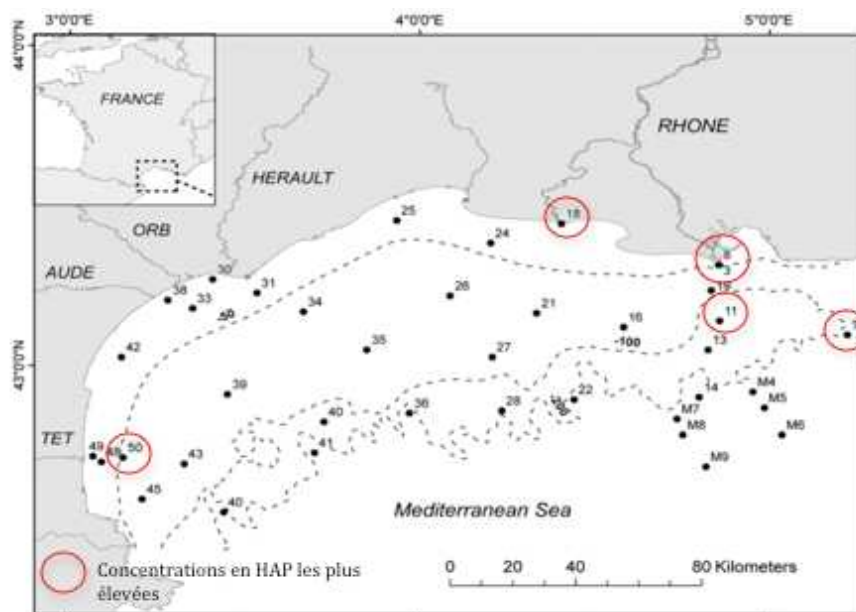


Figure I.11 : Aire d'étude et stations de prélèvement de Bouloubassi et al. (2012) – Concentrations en HAP élevées dans la zone pro deltaïque

d. Toxicité des HAP

L'IARC (International Agency for Research on Cancer, 1983) indique que les HAP les plus potentiellement carcinogènes sont les benzofluoranthènes, le benzo[a]pyrène, le benzo[a]anthracène, le dibenzo[a,h]anthracène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène. Des facteurs de bioconcentration compris entre 4 et 7800 ont été signalés pour divers HAP dans des algues unicellulaires (LCPE, 1994). La vitesse d'élimination chez les invertébrés aquatiques est beaucoup plus faible que le taux d'absorption (CNRC, 1983), ce qui explique la longue demi-vie des HAP chez ces derniers.

La toxicité des HAP peut s'exprimer selon différents modes. Plusieurs mécanismes toxiques sont mis en jeu suivant la molécule, le type d'exposition (aiguë ou chronique), les cellules et l'organisme touchés ainsi que les conditions environnementales. Les trois mécanismes de toxicité cités dans la littérature sont : la narcose non polaire (toxicité de base), la toxicité photo-induite par les UV et l'activation biochimique qui est responsable des effets tératogènes et cancérigènes.

Nous allons développer plus en détail la toxicité du pyrène, sélectionné pour cette étude.

Il existe peu de données sur la toxicité du pyrène envers les hommes. Les études mises en oeuvre ont été réalisées sur des mélanges et bien qu'induisant des effets cancérigènes, elles n'ont donc pas pu mettre en évidence le caractère toxique du pyrène seul. L'IARC a classé le pyrène non

carcinogène envers les animaux et il a été testé de façon négative ou non concluante dans tous les tests de "GENOTOX de l'USEPA". Les équipes de recherche évaluant la toxicité d'une molécule s'accordent à dire que le pyrène n'est pas un carcinogène humain, mais il est cependant classé comme tératogène. En ce qui concerne sa toxicité chronique envers les hommes ou les animaux, peu de données sont disponibles à l'heure actuelle.

I.2.4. Conclusion

Un sédiment constitue une matrice d'étude complexe, notamment en raison des différents éléments qui le constituent. Il est composé d'une phase minérale solide, où la granulométrie est un facteur clé dans les interactions avec les autres phases, d'une phase organique qui peut être solide et liquide, et d'une phase liquide, plus ou moins liée, correspondant à l'eau de mer. De nombreux auteurs ont investigué les sédiments marins. Cependant, les études présentent très souvent des caractérisations chimiques et minéralogiques, alors que l'aspect granulaire est généralement cantonné à une seule distribution granulométrique des sédiments bruts et/ou de fractions granulaires. Ces aspects, comme, par exemple, la surface spécifique, le potentiel zêta et l'état de dispersion et d'agglomération, peuvent pourtant jouer un rôle important dans les interactions mises en jeu dans les phénomènes de sédimentation et de transferts de matière étudiés dans cette thèse. Ils peuvent de même impacter fortement les résultats d'études portant sur la distribution de la pollution dans ces milieux.

I.3. Sédimentation et re-sédimentation des sédiments

Comme cela a été précédemment décrit (partie I.1.1.2), les sédiments dragués non contaminés, et plus particulièrement ceux de nature vaseuse, sont couramment ré-immergés en mer (clapage). La sédimentation des estuaires et des ports est l'un des problèmes les plus complexes de la sédimentologie littorale, du fait de deux sortes de facteurs [SANCHEZ ANGULO M., 1992] :

- les facteurs dynamiques, liés aux conditions de transport,
- et les facteurs liés aux phénomènes physico-chimiques, comme l'agglomération des particules, due aux forces d'adhésion électrostatique.

Dans ce chapitre, un premier volet rappellera des notions théoriques sur la sédimentation, avec notamment l'influence de la concentration volumique de la suspension sur la cinétique de sédimentation. Ensuite seront abordés les différents types de sédimentation et l'influence de la granulométrie des particules. Le troisième volet décrira brièvement les observations et les résultats obtenus quant à la ré-immersion des matériaux cohésifs.

I.3.1. Théorie de la sédimentation

Le phénomène de sédimentation est décrit pour la toute première fois en 1952 par Kynch [KYNCH G. J., 1952]. La théorie de Kynch repose sur l'approximation selon laquelle la vitesse de sédimentation v_p d'une particule ne dépend que de la fraction volumique ϕ_v locale : $v_p = v_p(\phi_v)$. On peut ainsi distinguer le cas des suspensions diluées et celui des suspensions concentrées. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées, notamment par des rhéologues, permettant d'étendre et de préciser cette simple classification.

I.3.1.1. Vitesse de sédimentation dans les suspensions diluées

Pour de faibles fractions volumiques ($\phi_v < 0,5\%$) en particules non cohésives, les interactions interparticulaires peuvent être considérées comme négligeables et les particules sédimentent individuellement. Un solide en mouvement libre dans un fluide est soumis à trois forces [BLAZY P. et al., 1999]:

- son poids, fonction de sa masse volumique (ρ_s), de son volume et de l'accélération gravitaire (g) ;
- la poussée d'Archimède, fonction de la masse volumique du fluide (ρ_f), du volume du solide et de l'accélération (g) ;
- les forces de frottement, fonction du carré de la vitesse relative du solide par rapport au fluide, de la surface de projection et du coefficient de traînée du solide dans le fluide (C_x), qui varie en fonction de la forme et du nombre de Reynolds (R_e) de la particule.

En considérant que les particules sont sphériques, leur vitesse de sédimentation dans un régime d'écoulement laminaire est donnée par la loi de Stokes.

$$v_{Stokes} = \frac{(\rho_p - \rho_l)gd_{Stokes}^2}{18\eta}$$

où : ρ_p et ρ_l sont respectivement les masses volumiques des particules de diamètre d_{Stokes} et du liquide dispersant de viscosité η ; g est l'accélération de la pesanteur.

D'après cette théorie, la force gravitationnelle est directement reliée à la masse de la particule et à la viscosité du milieu qui s'oppose à la chute de la particule de par les forces de friction. La loi de Stokes permet donc de déterminer la taille des particules. Cependant elle ne s'applique que pour les hypothèses suivantes : les particules sont sphériques, dans un liquide newtonien, et les effets de paroi sont négligeables.

I.3.1.2. Vitesse de sédimentation dans les suspensions concentrées

Concernant les suspensions concentrées ($\phi_v > 0,5\%$), les interactions interparticulaires ne sont plus négligeables. Mills et Snabre [MILLS P. et SNABRE P., 1994] ont proposé un modèle permettant de déterminer la vitesse de sédimentation de particules d'une suspension monodisperse de petit nombre de Reynolds. Ils ont dérivé la loi de Stokes en faisant intervenir la fraction volumique ϕ_v de la suspension. Dans le cas où l'on considère l'interface liquide surnageant/suspension qui se forme au cours de la sédimentation, la relation s'écrit :

$$v_p(\Phi_v, d_{Stokes}) = \frac{(\rho_p - \rho_l)gd_{Stokes}^2}{18\eta} \times \frac{1 - \Phi_v}{1 + \frac{k\Phi_v}{(1 - \Phi_v)^3}}$$

où : k est un paramètre libre qui vaut 4,6 pour les particules non-browniennes.

I.3.2. Les différents modes de sédimentation

Blazy et al. [BLAZY P. et al., 1999] distinguent cinq modes de sédimentation : la sédimentation individuelle (suspensions très diluées), la sédimentation par agglomération (suspensions diluées à faiblement concentrées de particules cohésives ; observation d'un processus de clarification), la sédimentation en masse (suspensions concentrées ; la sédimentation d'ensemble laisse une interface nette entre le liquide surnageant et la suspension), la sédimentation par compression (suspensions concentrées) et la sédimentation hétérogène (cas particulier de sédimentation par compression pour lequel le mouvement ascendant du liquide est perturbé).

1.3.2.1. Description générale des modes de sédimentation

Les particules peuvent sédimenter selon des régimes différents du fait que le comportement de chaque particule est influencé à la fois par la dilution de la suspension et par les interactions entre les particules. On distingue les cas suivants :

- la **sédimentation individuelle** concerne des dilutions importantes. Chaque particule est suffisamment éloignée de sa voisine, et la vitesse individuelle de sédimentation décroît à mesure que la dilution de la suspension augmente.
- la **sédimentation par agglomération** résulte de la collision des particules. On assiste à une clarification progressive et il n'y a pas d'interface nette entre le liquide surnageant et les particules en cours de sédimentation.
- la **sédimentation en masse** résulte de la sédimentation d'une suspension concentrée au point que chaque particule ou agglomérat soit en contact avec des entités adjacentes. On obtient alors une structure présentant une interface nette entre le liquide et les particules qui sédimenter. La vitesse de déplacement de cette interface est constante pendant un certain temps. Les particules gardent les mêmes positions relatives, cependant, en se rapprochant du fond, elles sont gênées dans leur mouvement et la vitesse de chute diminue.
- la **sédimentation en compression** prend le relais du régime précédent quand la structure du fond devient suffisamment compacte pour développer une force de compression. La subsidence de chaque couche est ralentie par le comportement mécanique des couches sous-jacentes, chaque couche étant soumise à une compression qui entraîne l'expulsion du liquide et favorise ainsi l'augmentation de la concentration en solide.

- la **sédimentation hétérogène** correspond à un régime particulier où des perturbations interviennent dans la séparation des phases lors de la sédimentation en compression. Certaines phases qui ont sédimenté présentent des mouvements locaux intermittents de liquide, ou de suspension diluée, de bas en haut. Ce phénomène peut se traduire à l'interface liquide (clair)/solide par dégagement de bulles. Parfois, il prend naissance dès le régime de sédimentation globale. Le résultat final est un épaissement plus rapide de la phase solide.

1.3.2.2. Cas de la sédimentation par agglomération

Tout phénomène susceptible d'augmenter le diamètre des particules favorise la sédimentation de façon très significative, de sorte que l'agglomération est devenue une partie intrinsèque de la sédimentation. Le bilan des interactions entre les particules induit leur agglomération, lorsque les forces répulsives sont contrebalancées par des forces attractives. La déstabilisation de la suspension de très fines particules revient donc à diminuer les forces de répulsion électrostatiques. Elle peut être naturelle, ou provoquée par l'ajout de tensioactifs (coagulants et/ou floculants). Les fines particules donnent alors des microagglomérats, puis des agglomérats plus volumineux, qui sédimentent facilement. On constate que, pour une suspension d'agglomérats, la sédimentation se déroule suivant plusieurs phases, comme d'ailleurs dans le cas des suspensions concentrées [BLAZY P. et al., 1999] :

- la formation d'une interface plus ou moins bien marquée,
- une sédimentation en piston de cette interface, à une vitesse régulière,
- un tassement à vitesse décroissante (ou phase de compression).

Pour faciliter le passage de la première à la deuxième phase dans un milieu liquide donné, il est possible d'agir sur le diamètre des particules, sur leur masse volumique ou, enfin, sur la géométrie des écoulements.

I.3.3. Ré-immersion en mer : état de l'art

Les sédiments de dragage peuvent être rejetés en surface ou près du fond. Etant fortement chargés en sédiments, les rejets de dragage sont habituellement plus denses que l'eau du milieu récepteur. Ainsi, lorsqu'un rejet est réalisé près du fond (par refoulement en conduite), il s'étale sur le fond où il demeure par stabilité gravitationnelle si les conditions hydrodynamiques (courant, houle, turbulence) sont insuffisantes pour le mettre en suspension. Par contre, si le rejet

est effectué en surface (par clapage, surverse ou refoulement en conduite), sa densité plus importante donne naissance à une instabilité gravitationnelle et un mouvement convectif de la suspension se produit. Ce mouvement complexe, qui tend à projeter plus ou moins rapidement les produits de dragage vers le fond, est habituellement décrit en trois phases : convection ou descente en masse, diffusion passive et effondrement dynamique (décrits ci-après). Une fois le rejet étalé sur le fond, dans un état d'énergie minimum, son comportement devient indépendant de la technique de rejet. A partir de ce moment, l'évolution du sédiment se réalise à long terme et peut être décrite selon deux phases : formation et tassement des dépôts et remise en suspension et dispersion de ceux-ci [ALZIEU C., 1999].

I.3.3.1. Description des phénomènes

CONVECTION OU DESCENTE EN MASSE

La convection est caractérisée par la descente rapide des matériaux sous l'effet de la gravité. Pendant la convection, les matériaux se comportent comme un ensemble déformable dont la vitesse de chute est supérieure à celle qu'auraient les particules considérées individuellement. Ce comportement d'ensemble est limité par la dilution et le mélange interne provoqué par l'entraînement de l'eau environnante. Lorsque la dilution atteint une certaine limite et que les particules acquièrent un comportement individualisé, le mouvement de convection devient un mouvement de décantation, avec ou sans entravement [ALZIEU C., 1999]. Blazy P. et al. (1999) distinguent également deux comportements opposés : celui des particules qui décantent indépendamment les unes des autres, et celui des particules plus ou moins agglomérées. Dans la majorité des cas, la descente convective se poursuit jusqu'à ce que les matériaux s'effondrent par étalement horizontal au fond ou au niveau d'une forte stratification.

DIFFUSION PASSIVE

Le sédiment rejeté pourra contenir des blocs très denses ainsi que des éléments très fins. La diffusion passive concerne surtout les particules fines qui, durant la convection, se séparent de l'ensemble par l'effet de la dilution et de l'entraînement. De l'eau interstitielle, avec les éventuels contaminants dissous qu'elle contient, est également libérée de l'ensemble. Cette fraction fine, de décantation très lente, peut être transportée par les courants et dispersée dans le milieu récepteur [ALZIEU C., 1999].

EFFONDREMENT DYNAMIQUE

L'effondrement dynamique correspond à l'interruption du mouvement de convection par un violent étalement horizontal sur le fond ou dans des couches de densité proche de celle des

matériaux rejetés. Lors de l'effondrement, il y a formation d'un courant de densité qui s'étale autour du point d'impact ; les matériaux entraînés dans ce courant de densité se mélangent aux couches d'eau adjacentes, pour ensuite se déposer rapidement lorsque l'énergie est dissipée. L'ensemble des matériaux n'étant pas homogène, l'effondrement peut être seulement partiel lors de la traversée d'une stratification ; la partie très dense continuera sa chute jusqu'au fond [ALZIEU C., 1999].

FORMATION DES DEPOTS

Une fois placés ou déposés au fond, les matériaux de dragage forment un monticule ou une auréole de dépôt dans le cas d'un rejet isolé, ou une structure bathymétrique complexe dans le cas de rejets multiples. En l'absence de perturbations hydrodynamiques, ces dépôts auront une tendance naturelle à se consolider et à devenir ainsi de plus en plus résistants et de moins en moins érodables.

Concernant le dépôt des particules cohésives, les expériences en laboratoire de Krone (1962), Partheniades (1965) ou encore Lau et Krishnappan (1992) ont montré qu'en fonction de la nature granulométrique des matières transportées, il existe une tension critique de cisaillement au niveau de la paroi en dessous de laquelle les particules en suspensions peuvent se déposer. Les contraintes au fond sont liées au frottement sur le fond, lui même largement conditionné par la vitesse de l'écoulement. Ce sera donc dans les zones calmes que les dépôts de particules fines seront les plus importants.

DISPERSION APRES REMISE EN SUSPENSION

Le milieu récepteur, caractérisé par son environnement hydrodynamique, est considéré comme dispersif ou non dispersif selon que les dépôts sont plus ou moins stables vis-à-vis de leur probabilité de remise en suspension. Si les agents hydrodynamiques sont suffisamment énergétiques pour remobiliser le matériel, celui-ci suivra une dynamique d'advection-dispersion régie par l'hydrodynamisme à plus grande échelle.

I.3.3.2. Sédimentation des vases

La vase est un dépôt caractéristique des estuaires, mais aussi des certains lacs et de nombreux fonds marins, littoraux ou de grande profondeur [OTTMANN F., 1965]. La vase est un mélange complexe variable dans l'espace et dans le temps qu'il ne faut pas confondre avec l'argile, dont la composition est exclusivement minérale. Quelques propriétés physiques de la vase sont :

- la rigidité, qui permet à certaines vases d'être découpées au couteau ;

- la haute teneur en eau, due en grande partie au fait que l'eau occupe le centre des mailles de la structure ;
- la compressibilité et la compactation sous l'effet de faibles pressions, ou de son propre poids, avec expulsion d'eau et destruction de la structure initiale ;
- la thixotropie ; c'est-à-dire qu'elle se liquéfie lorsqu'on l'agite (destruction de la structure initiale), mais elle a la possibilité de retrouver sa rigidité au repos, par réorganisation des particules et des molécules d'eau.
- la rétraction par dessiccation naturelle, mais la vase reprend ses propriétés une fois humide ;

Dans le premier volet de ce chapitre, nous avons vu que la vitesse de sédimentation des particules dépend essentiellement de la concentration en matières en suspension. Des mesures de vitesses de chute en eau calme en fonction de la concentration [MIGNIOT C., 1968 ; SANCHEZ M., 1992] ont montré que pour des concentrations faibles, la vitesse de chute augmente régulièrement avec la concentration, mais à partir d'une certaine concentration (de l'ordre de 5 à 10 kg.m⁻³, selon le sédiment étudié), la vitesse de chute commence à diminuer quand la concentration augmente. Il est important de remarquer que cette même tendance est observée sur tous les sédiments fins, mais la courbe reliant la vitesse de chute à la concentration varie d'un sédiment à un autre.

Migniot C. (1989) a simultanément étudié en laboratoire les processus de sédimentation et de tassement de plus de 30 vases d'origines diverses. Le suivi de l'évolution de la concentration moyenne d'un culot de tassement en fonction du temps lui permet de distinguer d'une façon générale plusieurs phases. Au début du processus, les particules élémentaires constituant la vase vont s'agglomérer pour former des agglomérats dont la vitesse de chute est nettement plus importante que celle des particules à l'état individuel, c'est la floculation qui dure quelques minutes en moyenne. Ensuite, on observe successivement la chute des flocons à vitesse entravées, la première phase de tassement avec l'élimination d'une partie d'eau interstitielle libre. La deuxième phase de tassement, plus lente, correspond à l'évacuation de l'eau par les puits de drainage qui se sont formés, et enfin, la troisième phase de tassement très lente, se traduit par un arrangement de la structure du dépôt et une perte d'eau des couches adsorbées.

Concernant la remise en suspension, Migniot (1968) a étudié les sédiments déposés par la houle sur des vases de natures différentes. Il a démontré que cet effet s'atténue rapidement avec la profondeur (à quelques centimètres au dessous de la surface). Une fois remis en suspension par la

houle, les sédiments peuvent être transportés par les courants de marée. Cette remise en suspension des sédiments déposés sur le fond peut être engendrée également par les phénomènes liés à la houle tels que le clapot, induit par les vents dans les estuaires. Cette agitation locale aura le même effet que l'action des houles par action orbitale.

I.3.4. Conclusion

La sédimentation est un phénomène étudié depuis de nombreuses années. Des auteurs ont d'ailleurs mis en évidence différents modes de sédimentation, en fonction notamment de la fraction volumique du matériau étudié dans un milieu liquide. Cependant, la dynamique sédimentaire des sédiments cohésifs (vases) reste un problème complexe du fait de la multiplicité des processus qui interviennent (transport, floculation, sédimentation, tassement, érosion) et de l'hétérogénéité naturelle de ces matériaux.

I.4. Transferts de matière et phénomènes mis en jeu

Pendant la sédimentation/re-sédimentation, les sédiments peuvent être le lieu de nombreuses interactions physico-chimiques, telles que les phénomènes de dissolution/précipitation et sorption/désorption couramment étudiés dans la littérature, mais aussi d'agglomération/dispersion. Cette partie de l'étude bibliographique apporte dans un premier temps des notions théoriques sur les forces à l'origine de ces interactions. En second lieu, nous nous attachons à décrire les différents phénomènes de sorption et l'influence des phases minérales et organiques sur ceux-ci, puis plus particulièrement les interactions interparticulaires comme les interactions électrostatiques ou stériques. Enfin, la mobilisation de la pollution engendrée par ces phénomènes sera exposée dans la dernière partie.

I.4.1. Rappels théoriques sur les forces d'interaction

I.4.1.1. Liaisons physiques : les forces intermoléculaires

a. Forces de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires), induits ou instantanés dans les atomes ou molécules apolaires. Elles s'exercent à distance, mais décroissent rapidement avec la distance entre molécules. L'énergie potentielle dont elles dérivent est proportionnelle à $1/r^6$. Trois contributions différentes participent à l'interaction attractive [ISRAELACHVILI J. N., 2011 ; TADROS T. F., 2012] :

- L'interaction dipôle-dipôle, ou interaction de Keesom (0,5 à 3 kJ/mol). C'est l'interaction dominante entre molécules possédant un moment dipolaire permanent important (molécules polaires).
- L'interaction dipôle-dipôle induit, ou interaction de Debye (0,02 à 0,5 kJ/mol). Elle peut avoir lieu entre une molécule possédant un dipôle permanent et une n'en possédant pas (dipôle induit par les dipôles permanents des molécules polaires).
- L'interaction entre dipôles instantanés, ou interaction de London (0,5 à 30 kJ/mol). On l'appelle également force de dispersion. Elle s'exerce sur toutes les molécules, polaires ou

non. C'est cette interaction qui prédomine dans la plupart des molécules puisqu'elle résulte de la présence d'électrons.

- Cas particulier : la liaison hydrogène (interaction dipôle-dipôle). Une liaison H s'établit entre un atome H participant à une liaison fortement polarisée (avec un atome très électronégatif) et l'atome très électronégatif d'une autre molécule. C'est une liaison de type électrostatique de forte intensité. Les liaisons hydrogènes peuvent jouer un rôle important dans de nombreuses interactions solide-liquide formant par exemple des liaisons physiques fortes avec certains groupements de surface.

Toutes ces interactions sont attractives. Si la distance devient trop faible, la répulsion entre les électrons des couches pleines l'emporte sur l'attraction. L'énergie des forces de Van der Waals peut donc se formuler de la façon suivante :

$$E_{VdW} = -\frac{1}{r^6} \left[\underbrace{\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2 \cdot k_B \cdot T}}_{E_{Keesom}} + \underbrace{\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1}{(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2}}_{E_{Debye}} + \underbrace{\frac{3}{4} \cdot \frac{h \cdot \nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2}}_{E_{London}} \right]$$

ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ;

h la constante de Planck ;

k_B la constante de Boltzmann ;

T la température absolue ;

r la distance moyenne entre les molécules considérées ;

μ les moments dipolaires des molécules considérées ;

ν la fréquence électronique d'absorption ;

α les polarisabilités électroniques.

b. Interactions coulombiennes

Une autre force attractive est la force coulombienne qui résulte d'une interaction entre des ions ou ions/dipôles permanents. L'interaction ion/ion est de forte intensité et à longue portée (énergie d'interaction en $1/r$, où r est la distance entre les ions). Quant à l'interaction ion/dipôle, elle est de longue portée également mais dépend de l'orientation du dipôle par rapport à l'ion. Elle est essentielle dans les mécanismes de solvation où les molécules de solvant (dipôles) s'orientent autour des ions de la solution.

Ces interactions sont, en grande partie, responsables des phénomènes de dissolution et leur intensité dépend également de la constante diélectrique du milieu environnant. En effet, plus il

est polaire, plus la force sera faible et donc la dissolution favorisée, ce qui confère à l'eau ses caractéristiques de très bon solvant.

I.4.1.2. Interactions interparticulaires

a. Interactions de Van der Waals

Des forces de même nature s'exercent entre molécules et particules. Si l'on considère les forces qui s'exercent entre deux particules (ou plus généralement entre plusieurs particules), il est admis qu'en première approximation les forces de Van der Waals sont additives. Dans une particule, chaque atome ou molécule est ainsi soumis aux effets attractifs de l'ensemble des atomes des particules voisines [DAOUD M. et WILLIAMS C., 1995]. L'étude de Hamaker (1937) permet de déterminer les forces d'attraction entre deux particules solides en se basant sur deux hypothèses simplificatrices :

- ces forces sont non-retardées ;
- ces forces sont additives.

Si l'on considère deux particules sphériques de rayons respectifs r_1 et r_2 séparés par une distance H , et dans le cas où l'on peut faire aussi l'hypothèse que la distance entre les particules est inférieure à la taille des particules, l'énergie d'attraction de Van der Waals s'exprime :

$$v_a = -\frac{H_{a12}r_1r_2}{6H(r_1 + r_2)}$$

avec H_{a12} la constante de Hamaker relative aux particules 1 et 2 ; Cette constante dépend des propriétés du milieu et de celles de la particule dispersée.

b. Forces électrostatiques

Pour la plupart des suspensions, les forces interparticulaires répulsives sont liées à la présence d'espèces ionisées à l'interface particule/liquide. La nature de la double couche électrique (partie I.2.2.4.b) a une influence importante sur les interactions interparticulaires de type électrostatique. En effet, à faible force ionique, la double couche ionique entourant la particule peut s'étaler sur une distance assez importante, menant à l'existence de répulsions à grandes distances lors du rapprochement des particules. Au contraire, à force ionique élevée, la double couche électrique est comprimée et les particules doivent se rapprocher beaucoup plus, avant d'être repoussées. Dans ce cas, les interactions électrostatiques seront plus faibles, et les particules auront donc tendance à s'agglomérer sous l'effet des forces attractives de Van der Waals. L'influence de la force ionique est représentée schématiquement sur la Figure I.12.

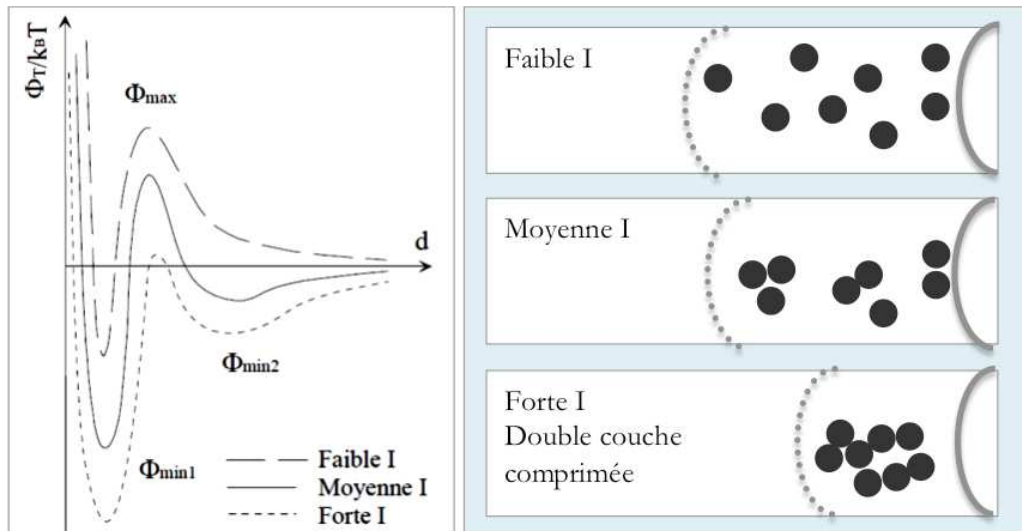


Figure I.12 : Trois profils de l'énergie potentielle d'interaction à différentes valeurs de la force ionique

c. La théorie D.L.V.O

Développée par Derjaguin et Landau d'une part, et Verwey et Overbeek d'autre part, cette théorie s'appuie sur l'hypothèse d'additivité de différentes énergies, à condition que la taille des particules soit suffisamment petite pour que les forces de gravité ne jouent pas un rôle déterminant sur la stabilité de la suspension (cas des suspensions colloïdales et supracolloïdales). Ainsi, l'énergie potentielle d'interaction totale Φ_t est la somme des énergies potentielles attractives de Van der Waals et électrostatiques répulsives résultant de la double couche [DAOUD M. et WILLIAMS C., 1995] :

En représentant cette énergie totale en fonction de la distance interparticulaire, on obtient le profil d'énergie potentielle. À partir de ce schéma, il est possible de prédire le comportement de la suspension en fonction de la distance moyenne entre les particules [ISLAM A. M. et al., 1995 ; GRASSO D. et al., 2002] :

Zone A : Lorsque la distance entre les particules est grande ($>100\text{nm}$), les énergies de Van der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules.

Zone B : Lorsque les particules se rapprochent, les deux potentiels augmentent. Mais le potentiel répulsif croît plus lentement que celui de Van der Waals. Il y a donc une légère domination des forces attractives, d'où l'existence d'un petit minimum pour une distance interparticulaire d'environ 60nm .

Zone C : Lorsque la distance interparticulaire diminue encore plus, l'énergie répulsive a un effet de plus en plus grand sur les particules. Et en particulier, à une distance entre particules d'environ 20nm , ces forces répulsives ont pour résultat l'existence d'une

large barrière d'énergie qui empêche l'approche des particules à plus courte distance.

Zone D : Ceci est valable jusqu'à ce que la distance interparticulaire soit inférieure à une certaine distance où les forces attractives de Van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives de la double couche ionique, ce qui a pour résultat la formation d'agglomérats. On observe alors un puits de potentiel (autre minimum) plus ou moins profond expliquant que lorsque les particules sont en contact, leur dispersion est plus ou moins aisée.

Zone E : Lorsque la distance entre les particules tend vers zéro, on observe que l'énergie potentielle est alors infinie car pour des distances interparticulaires très petites (en dessous du nanomètre), l'énergie de Van der Waals est très violemment répulsive (énergie de Born). Cette zone ne concerne pas la théorie DLVO, mais elle permet de bien illustrer les forces de proximité décrites par la suite.

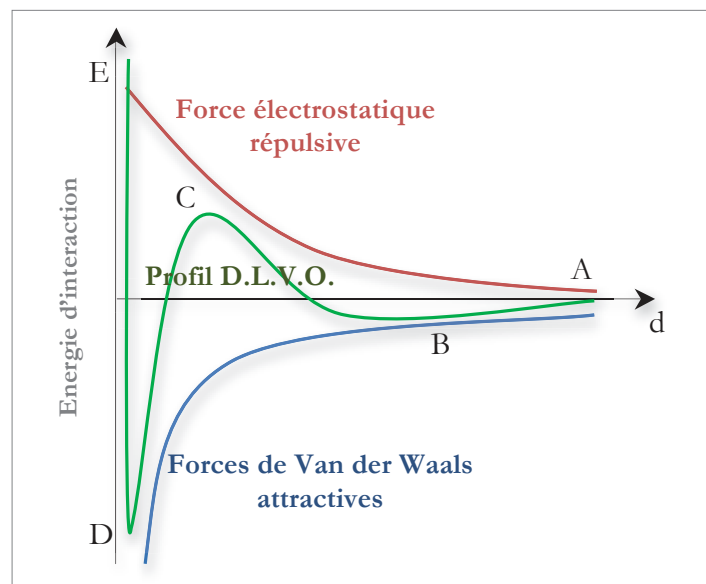


Figure I.13 : Profil de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces en fonction de la distance les séparant

d. Forces autres que celles établies par la théorie D.L.V.O.

Les comportements non expliqués par la théorie DLVO de certains systèmes ont amené les chercheurs à réfléchir sur l'existence d'autres forces que celles de Van der Waals et de répulsions électrostatiques [GRASSO D. et al., 2002]. Selon Islam et al. [ISLAM A. M. et al., 1995], il existe d'autres forces dues au liquide parmi lesquelles, l'agitation thermique (mouvement brownien), les forces de gravité, les forces de solvation, les interactions hydrodynamiques, les forces stériques et les forces de déplétion.

- **L'agitation thermique et les forces de gravité**

Dans le cas d'une suspension de particules colloïdales, l'agitation thermique et la force de gravité sont les deux principales interactions induisant le mouvement relatif des particules. [COUSSOT P. et ANCEY C., 1999].

On peut définir l'agitation thermique, appelée également mouvement brownien, comme étant le mouvement aléatoire, perpétuel et chaotique, dans les trois directions de l'espace, de particules colloïdales ($<1\mu\text{m}$) se trouvant en suspension dans un fluide. Ce phénomène caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Ce phénomène est dû à l'agitation thermique des molécules du fluide qui entrent en collision avec les particules [COUSSOT P. et ANCEY C., 1999].

Les particules en suspension sont également soumises à la force de gravité qui peut provoquer leur sédimentation. Si les particules sont suffisamment petites, la diffusion due à l'agitation thermique s'oppose à la sédimentation [DAOUD M. et WILLIAMS C., 1995].

- **Les forces de solvation ou d'hydratation**

Ces forces sont la conséquence de l'hydratation des groupements ioniques sur la surface des particules. La structure de la couche d'hydratation peut être modifiée par une énergie libre plus faible que celle nécessaire pour modifier la structure des molécules d'eau du liquide. Donc, lorsque deux particules se rapprochent, une force répulsive correspondant à l'apport d'énergie nécessaire pour transférer ces molécules d'eau de la couche d'hydratation vers le cœur du liquide croît et entraîne la déshydratation de la surface. Mais ces forces de courte portée ne sont significatives que pour une distance interparticulaire inférieure à 10nm. Elles sont exponentiellement proportionnelles à la distance D entre les surfaces [LIANG Y. et al., 2007].

$$F_{\text{sol}}(D) = Ke^{-D/l}$$

où $K > 0$ décrit la répulsion hydrophile

$K < 0$ décrit l'attraction hydrophobe

- **Les forces hydrophobes**

Une surface hydrophobe n'a généralement ni groupements polaires ou ioniques, ni sites de liaisons hydrogènes, et donc il n'y a pas d'affinité avec l'eau. Une force attractive ($>10\text{nm}$) va alors attirer les surfaces hydrophobes immergées en solution aqueuse entre elles.

- **Les forces de déplétion**

Considérant une particule en suspension dans une phase liquide contenant du polymère solubilisé, la pression exercée par le milieu sur cette particule est la même dans toutes les directions, la force résultante est donc nulle. Cependant, lorsque deux particules en suspension dans ce même milieu sont éloignées d'une distance de l'ordre de grandeur de la taille du polymère, les macromolécules ne peuvent être présentes dans la zone interparticulaire. La différence de pression osmotique crée un mouvement du solvant situé dans cette zone interparticulaire pauvre en polymère vers l'extérieur, impliquant le rapprochement des particules jusqu'à l'agglomération. Cependant, quand la distance interparticulaire est plus importante, les macromolécules peuvent se situer dans la zone interparticulaire. Il est possible par démixtion du liquide et du polymère d'expulser ce dernier vers la solution. Cependant, ce phénomène est défavorable thermodynamiquement pour les bons solvants. Pour ce faire, les particules devraient se rapprocher très fortement, et franchir une barrière énergétique qui s'oppose à ce rapprochement. Dans ce cas de figure on parle de stabilisation par déplétion.

- **Les forces stériques**

Les forces dites stériques (répulsives) sont dues à la présence de macromolécules généralement hydrosolubles, adsorbées à la surface et qui, par l'encombrement stérique, génèrent des forces de répulsion et par un effet de pression osmotique lié aux concentrations de l'espèce dans les environs de la surface de la particule.

- **Les interactions hydrodynamiques**

Ce sont des forces répulsives qui sont le résultat d'un lent drainage du fluide qui suit la diminution de l'espace interstitiel lors de l'approche étroite de deux particules. L'importance de la résistance dépend de la taille des particules et de la distance les séparant. En cas de cisaillement ou de différence de taille importante entre les particules, les répulsions hydrodynamiques sont plus importantes.

I.4.2. Description des phénomènes de sorption

Les phénomènes de sorption, en plus d'être complexes sont d'autant plus variés qu'il y a de molécules ou particules sorbées dans les sédiments marins. Les substances organiques et métalliques n'ont d'ailleurs pas le même comportement, les interactions mises en jeu sont

différentes. Pour limiter le champ d'investigation à notre étude, les recherches bibliographiques ont été limitées à la sorption des molécules organiques.

I.4.2.1. Définitions et interactions mises en jeu

Dans les systèmes aquatiques, le comportement des polluants (persistance, mobilisation physique et chimique,...) dépend de leur capacité à être sorbé sur une matrice solide. Cette interaction est connue sous le terme de sorption. Il s'agit d'un procédé complexe, impliquant à la fois les propriétés physico-chimiques de la matrice solide et celles du composé sorbé [GEVAO B. et al., 2000 ; DELLE SITE A., 2001]. Elle dépend notamment de la distribution granulométrique des différents éléments concernés, de la surface spécifique de la matrice solide, du pH, de la teneur et la composition de la matière organique et de la composition de la phase minérale. Ce phénomène peut se présenter sous deux formes : l'adsorption et l'absorption [WEBER W. J. et al., 1991 ; XING B. et PIGNATELLO J., 2005 ; HUANG W. et al., 2003]. Lorsqu'il y a pénétration du composé sorbé dans la matrice solide, il s'agit d'absorption, un phénomène irréversible par des techniques physiques, en opposition au phénomène d'adsorption correspondant à l'accumulation du composé en surface.

Selon les interactions, on note trois catégories d'adsorption [WEBER W. J. et al., 1991 ; ALZIEU C., 1999] : chimique, physique et électrostatique. Les interactions mises en jeu peuvent être de nature diverse selon les caractéristiques physico-chimiques des phases et des molécules mises en jeu. Elles agissent parfois simultanément, mais dans une situation donnée, un type de force est généralement dominant. Parmi ces interactions, et dans le cadre plus spécifique de la sorption de molécules organiques dans les sédiments marins, on peut citer [GEVAO B. et al., 2000 ; DELLE SITE A., 2001]:

- la liaison ionique ; dans le cas de composés cationiques, une liaison peut se créer par échange d'ions via les groupements cationiques avec les groupements hydroxyles des substances humiques ; cette interaction dépend des effets stériques ;
- la liaison hydrogène ; les substances humiques possèdent de nombreux groupements fonctionnels oxy/hydroxyles pouvant générer des liaisons hydrogène, notamment avec des composés polaires non ioniques ;
- les forces de van der Waals ; ces forces agissent dans tous les phénomènes d'adsorption ; leur contribution augmente avec la taille de la molécule et avec sa

capacité à s'adsorber à la surface du sorbant, mais diminue rapidement avec la distance ;

- et la séquestration, cas particulier correspondant au phénomène d'absorption (cinétique lente) qui se produit généralement après le phénomène d'adsorption (cinétique élevée) par diffusion de la molécule dans la matière organique voire même dans la phase minérale.

Le coefficient de partage K_{OW} est souvent rencontré dans la littérature pour traduire la répartition d'une molécule entre la phase lipophile et la phase hydrophile (eau). Ce coefficient donne une indication sur sa capacité à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes. Par exemple, ce coefficient est un bon indicateur de la capacité des polluants à pénétrer les membranes biologiques qui sont des bicouches lipidiques, et donc à s'accumuler dans les organismes vivants. Pour les HAP, le log de K_{OW} varie de 3,37 à 6,5 [MACKAY D. et al., 1992]. Les K_{OW} sont relativement élevés, ce qui indique un fort potentiel d'adsorption sur les matières particulaires, mais aussi sur la matière organique des sols. Du fait de ces valeurs de K_{OW} élevées, les HAP pourront être extraits par des solvants organiques ou des tensioactifs.

Bien que les interactions soient connues, la sorption des polluants dans les sédiments marins s'avère cependant être un phénomène complexe. A l'heure actuelle, bien que les interactions polluant-phase minérale et polluant-phase organique soient investiguées, il est encore difficile de définir le degré d'implication de chaque phase, d'autant plus que de nombreux paramètres entrent en jeu et chaque sédiment a des caractéristiques différentes. Nous allons donner ci-dessous les principaux résultats observés quant à la répartition des HAP dans les fractions granulaires, et décrire le rôle de chaque phase (organique et minérale) dans la sorption des composés organiques.

1.4.2.2. Distribution des polluants dans les fractions granulaires

En règle générale, la littérature relate la capacité des sédiments fins ($<100\mu\text{m}$) à accumuler les contaminants (organiques et métalliques), formant ainsi un réservoir potentiellement toxique pour les organismes aquatiques [BAUMARD P. et al., 1998 ; THIMESSEN C. A. et KEIL R. G., 1998 ; DE LUCA G. et al., 2004 ; GALANOPOULOU S. et al., 2005 ; LEE S-J. et al., 2006 ; HUNTINGFORD E. J. et al., 2011 ; MAMINDY-PAJANY Y. et al., 2013]. Si cela s'avère véridique pour les polluants métalliques quel que soit le cas, cela est un peu plus complexe pour

les polluants organiques qui ne semblent pas s'accumuler dans la même fraction granulaire selon les études.

Ainsi, Feng et al. (2007) ont par exemple montré que la concentration en HAP la plus élevée correspondait à la fraction $< 25\mu\text{m}$, et non aux fractions granulométriques $25-63\mu\text{m}$ et $63-125\mu\text{m}$. Ahrens et Depree (2004) ont relevé les plus hautes concentrations en HAP dans la fraction $125-250\mu\text{m}$ des sédiments marins du port d'Auckland en Nouvelle Zélande. De la même façon, Wang et al. (2001) exposent des concentrations importantes en HAP dans la fraction $>250\mu\text{m}$ des sédiments du port de Boston. La sorption des polluants organiques tels que les HAP ne dépend donc pas, ou pas entièrement, de la distribution granulométrique du sédiment. Orecchio et al. (2010) observent deux comportements liés à la distribution granulométrique du sédiment mais liés aussi aux différentes phases du sédiment : la fraction organique et la fraction minérale. Pour les sédiments vaseux (teneur en eau $> 30\%$), les HAP sont dans un premier temps adsorbés par la matière organique (interaction rapide) qui recouvre les particules minérales, et dans un second temps les polluants sont diffusés pour être sous une forme dite piégée (interaction plus lente). Pour les sédiments sableux (teneur en eau de 20 à 30%), les HAP sont adsorbés sur les surfaces minérales du sédiment qui contient une faible teneur en matière organique (0,7%) puis subissent le phénomène de séquestration.

Nous allons plus précisément aborder le rôle de chaque phase (organique et minérale) quant à la sorption de polluants organiques, afin de comprendre les interactions mises en jeu et d'évaluer la distribution des polluants dans les sédiments marins.

1.4.2.3. Influence de la phase organique solide

La sorption de composés organiques dans les sédiments est très souvent attribuée à la présence d'une phase organique solide [GEVAO B. et al., 2000 ; HUANG W. et al., 2003 ; ZHANG J. et al., 2010]. Selon les investigations entre 1970 et 1980, la sorption des composés organiques hydrophobes est conduite exclusivement par des interactions hydrophobes avec la matière organique, mais à partir des années 90, on commence à prendre conscience de l'hétérogénéité de la phase organique solide. La sorption des polluants organiques dans les sédiments marins via la phase organique dépend notamment des caractéristiques de celle-ci : composition et teneur.

De nombreux auteurs mettent en avant que le degré d'implication de la phase organique dans la sorption de polluant organique dépend d'abord de la teneur en matière organique. Ainsi, une valeur de seuil a été définie, variant de 0,1% à 0,5% selon les études. Au-dessus de celle-ci, la

phase organique jouerait un rôle prédominant dans le phénomène de sorption [WEBER W. J. et al., 1991 ; CHENG H. et al., 2012]. La matière organique fournit aux polluants organiques hydrophobes (par exemple les HAP) un milieu organophile leur permettant de diminuer leur contact avec les molécules d'eau et donc leur énergie entropique [PIGNATELLO J., 1998]. Concernant le pyrène, un des 16 HAP, il semblerait que la phase organique (teneur >0,5%) soit la fraction responsable de sa sorption dans le sédiment [ZHANG J. et al., 2010].

En plus de la teneur, la composition de la phase organique joue également un rôle important dans la sorption. Comme cela a été décrit précédemment, la matière organique est composée de biopolymères, de substances humiques (ratio O/C important) et de kérogène et noir de carbone (substances ayant subi une dégradation lente et importante) [HUANG W. et al., 2003]. Parmi les biopolymères, les éléments tels que les polysaccharides, les protéines ou encore les lignines ont une faible affinité vis-à-vis des polluants organiques, seuls les lipides peuvent interagir avec eux mais étant généralement présents en très faible quantité, ils ne sont pas dominants dans le phénomène de sorption. En revanche, les autres constituants (substances humiques et kérogène/noir de carbone) jouent un rôle important.

Les substances humiques possèdent de nombreux sites hydrophobes propices à la rétention de polluants neutres [DU H. et MILLER J. D., 2007]. Par ailleurs, les cycles aromatiques caractéristiques des acides humiques et fulviques favorisent le phénomène de liaison π . Les acides humiques présentent également de nombreux groupements hydroxyles, pouvant ainsi créer des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des molécules organiques.

La fraction solide non extractible en solution de la matière organique (humus, kérogène/noir de carbone) semble jouer aussi un rôle dans la sorption de composés non polaires [HUANG W. et al., 2003 ; SHI X. et al., 2010], mais les interactions mises en jeu sont moins connues que pour les substances humiques.

1.4.2.4. Influence de la phase minérale

Dans la littérature, l'importance de la phase minérale dans la sorption était un peu plus controversée jusqu'au début du siècle. Depuis, plusieurs études montrent que les matrices minérales peuvent retenir les composés organiques [DELLE SITE A., 2001 ; SHI X. et al., 2010 ; YANG F. et al., 2013], et les auteurs tentent de définir le rôle des surfaces minérales et les interactions mises en jeu. Les auteurs semblent d'ailleurs d'accord, comme cela a été dit précédemment, pour affirmer que la sorption de composés organiques dépend en grande partie de la teneur en matière organique [WEBER W. J. et al., 1991 ; CHENG H. et al., 2012]. En

dessous de 0,5%, la phase minérale joue un rôle important. En plus des caractéristiques du polluant organique, sa sorption dépend également des propriétés de la phase minérale et plus particulièrement la nature et les caractéristiques granulaires.

La composition minéralogique du sédiment est un des principaux facteurs pouvant influencer les phénomènes de sorption. Les minéraux argileux peuvent réagir avec différents composés organiques tels que les HAP [MARUYA K. A. et al., 1996 ; DELLE SITE A., 2001 ; LUO L. et al., 2008 ; YU Y. et al., 2009 ; SHI X. et al., 2010 ; LAGALY G. et al., 2013 ; YANG F. et al., 2013]. Dans ce cas, les interactions sont conduites principalement par les liaisons hydrogène. Deux cas sont observés, les surfaces minérales présentant des groupements hydroxyles (-OH) (kaolinite, gibbsite) qui forment des liaisons avec les atomes d'oxygène des molécules organiques, et les surfaces minérales présentant des atomes d'oxygène (montmorillonite) formant alors des liaisons avec les groupements méthyles (-CH) des polluants organiques [DELLE SITE A., 2001]. En milieu aqueux, cette deuxième interaction est moins efficace, du fait de la compétition avec les molécules d'eau. Dans de rares cas, les molécules d'eau adsorbées à la surfaces des minéraux peuvent dans certains cas être remplacées par des molécules organiques polaires [SHI X. et al., 2010 ; LAGALY G. et al., 2013]. Cependant, la sorption des molécules organiques reste plus importante sur des minéraux tels que la gibbsite ou la kaolinite [DELLE SITE A., 2001 ; LAGALY G. et al., 2013 ; YANG F. et al., 2013], présentant des groupements hydroxyles.

Les propriétés granulaires de la phase minérale peuvent avoir un impact tout aussi important sur la sorption des polluants organiques. La diminution de la surface spécifique de la fraction minérale limite le phénomène de sorption [DELLE SITE A., 2001]. La surface spécifique est notamment liée à la porosité du sédiment, et les pores constituent un site de sorption potentiel [CHENG H. et al. ; 2012]. Plus il y a de pores, plus la surface spécifique est élevée, et plus le potentiel d'adsorption augmente. Ce potentiel d'adsorption dépend du ratio entre la taille du pore et le diamètre de la molécule. Les micropores jouent donc un rôle essentiel dans le transport des contaminants organiques, et cet effet peut être à long terme [CHENG H. et al. ; 2012].

I.4.3. Description des phénomènes de dispersion/agglomération

I.4.3.1. Agglomération/agrégation

L'agglomération et l'agrégation de particules solides peuvent être définies tout simplement comme l'assemblage, spontané ou provoqué, de ces particules (Figure I.14). Ces assemblages mettent en jeu différentes forces d'interaction, on distingue cinq groupes :

- Les liaisons chimiques entre les particules élémentaires,
- Les forces de capillarité et la tension superficielle,
- Les forces d'adhésion ou de cohésion,
- Les forces électrostatiques,
- Et l'enchevêtrement mécanique.

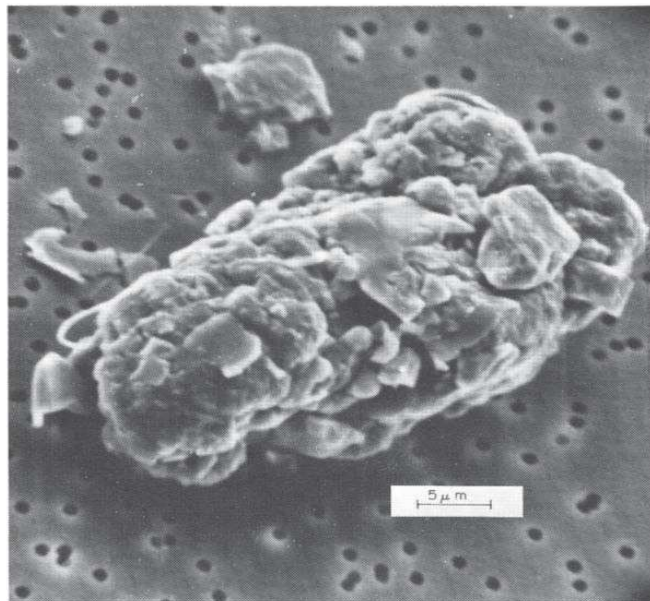


Figure I.14 : Exemple d'agglomération de particules de sédiment [SCHUBEL et KANA, 1972]

Dans le premier cas, l'assemblage est volontaire et provoqué. On crée des liaisons chimiques fortes par diverses techniques : frittage, fusion, cristallisation ou encore réaction chimique. L'assemblage obtenu sera défini comme un agrégat, il ne sera pas réversible. Dans le deuxième cas, des liquides (souvent de l'eau) peuvent servir de liant intergranulaire entre différentes particules grâce aux forces capillaires et aux tensions superficielles. Le troisième cas fait appel à des liquides très visqueux pour servir de liants ou d'adsorbants. Ces deux cas sont encore un mode d'assemblage provoqué, ou subi, mais qui peut être réversible. On forme donc des agglomérats.

Par ailleurs, on peut observer des agglomérations « spontanées ». Par exemple, même s'il n'y a pas de liant entre les particules, l'attraction peut exister : l'attraction par des forces de Van der Waals intervient pour des particules fines ($<100\mu\text{m}$) et très rapprochées ($<10\text{nm}$), et favorise l'agglomération. Plus les interactions électrostatiques sont faibles, plus les particules auront

tendance à s'agglomérer. Et pour finir, c'est le dernier cas cité précédemment, des particules peuvent donner lieu à un enchevêtrement, notamment quand elles sont de forme allongée et souple mais les forces de liaisons résultantes sont faibles et temporaires.

I.4.3.2. Dispersion

Deux cas sont à distinguer : la fragmentation d'agrégats et la dispersion d'agglomérats. Comme il a été dit précédemment, les agrégats résultent de liaisons chimiques entre les particules, alors que les agglomérats résultent d'interactions physiques faibles, et présentent donc des liaisons moins fortes. Boyle et al. [BOYLE J. F. et al., 2005] expliquent que, dans un milieu aqueux mis en agitation, un mélange dispersif résulte de la compétition entre les forces hydrodynamiques qui agissent sur les particules agglomérées, et les forces de cohésion qui assurent l'agglomération.

Seul le broyage permet de diminuer la dimension d'un agrégat, mais il n'est pas possible d'obtenir les particules initiales, contrairement au cas des agglomérats où la dispersion est possible. Pour disperser un agglomérat, il est nécessaire d'exercer une force extérieure, de nature physique (UltraSons US) ou de nature chimique (par ajout de tensioactifs ou de sels).

I.4.4. Mobilisation de la pollution organique dans les sédiments marins

La remise en suspension des sédiments lors d'évènements de perturbation du milieu marin, comme le dragage portuaire, est susceptible d'accélérer les phénomènes de sorption des contaminants organiques, qui peuvent alors se remobiliser et potentiellement se transformer en une forme plus toxique ou plus biodisponible [ACHMAN D. R. et al., 1996 ; GONG Y. et al., 1998 ; LATIMER J. S. et al., 1999 ; EGGLETON J. et THOMAS K. V., 2004 ; QI W. et al., 2011]. Les sédiments dragués passent d'un état anoxique (sans oxygène disponible) favorable à la fixation de polluants (milieu réduit avec liaison polluant/sédiment stable et création de sulfure) à un état oxygéné propice à la libération des polluants (oxydation des sulfures, réduction du potentiel d'adsorption des sédiments).

Dans la littérature, si les études sur la sorption des polluants sont nombreuses, celles sur la désorption et la mobilisation des polluants le sont un peu moins. La mobilisation des polluants au cours du dragage est généralement décrite via les phénomènes de sorption/désorption, avec notamment la description des facteurs chimiques et physico-chimiques (développés ci-après) influençant ces phénomènes, et les phénomènes de dissolution/précipitation dans le cas plus

spécifique des métaux. Cependant, la mobilisation via les phénomènes d'agglomération/dispersion, n'a pas encore été investiguée, de même que les facteurs granulaires pouvant impacter ces phénomènes.

I.4.4.1 Facteurs physico-chimiques influant la mobilisation

Eggleton et Thomas (2004) font le point sur les facteurs responsables de la remobilisation et de la biodisponibilité des contaminants pendant des phénomènes de perturbation sédimentaire. Ils concluent sur le fait que l'avenir des contaminants remobilisés n'est pas encore bien connu.

- **Influence du pH**

La variation du pH a une incidence sur le processus de désorption. Plusieurs travaux [RYAN J. N. et GSCHWEND P. M., 1994 ; RYAN J. N. et ELIMELECH M., 1996] montrent qu'une augmentation du pH de la solution permet de désorber des particules. Cependant, chaque composé ne réagit pas de la même façon. Les phénomènes de désorption pour certains minéraux comme les argiles qui possèdent une charge en surface ne sont pas influencés par des variations de pH. Les expériences menées par Grolimund D. et al. montrent que pour une variation d'une unité de pH, la désorption des particules est pratiquement nulle. Cependant, plus la variation sera importante, plus la probabilité de désorber sera grande.

Outre la force ionique et le pH, l'adsorption de matière organique, d'ions ou d'autres agents de surface actifs peut entraîner une désorption de molécules puisque ceux-ci peuvent induire une modification de la charge en surface.

- **Influence du potentiel d'oxydo-réduction**

Les variations d'état d'oxydation et de réduction (redox) du milieu peuvent affecter les éléments majeurs des sédiments marins, notamment ceux constitués de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre, et les polluants métalliques. L'augmentation des conditions réductrices d'un milieu est donc en lien direct avec une diminution du potentiel redox et inversement. Il existe trois voies par lesquelles les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des métaux. La première voie, est une conséquence directe : elle implique le changement du degré d'oxydation de l'élément métallique. La seconde voie se traduit par un changement d'état d'oxydation d'éléments pouvant se lier à l'élément métallique pour former un complexe soluble. La dernière voie induit la formation ou la dissolution de phases porteuses des métaux telles que les oxydes de fer, ou les sulfures.

- **Influence de la force ionique**

De même que pour l'adsorption, la force ionique détermine en grande partie l'intensité et la portée des forces répulsives de la double couche (cf. partie I.2.2.4.b). Des études [GROLIMUND D. et BORKOVEC M., 1999 ; RYAN J. N. et GSCHWEND P. M., 1994 ; ROY S. B. et DZOMBAK D. A., 1996] montrent qu'une diminution de la force ionique engendre des conditions propices à la désorption. En effet, en diminuant la force ionique, l'influence des forces répulsives interparticulaires est favorisée à tel point que les forces d'adhésion ne seront pas en mesure d'assurer l'ancrage de la molécule sur la surface adsorbante. Une augmentation de la force ionique du milieu aura tendance à diminuer la capacité d'adsorption des métaux en favorisant leur complexation et à entraîner la floculation des colloïdes [SIGG L. et al., 2000].

I.4.4.2. Cas de la pollution organique

D'une manière générale, la remobilisation des contaminants organiques lors de la remise en suspension des sédiments est d'autant plus faible que leur hydrophobicité et leur affinité vis-à-vis des particules sont grandes [WARREN N. et al., 2003]. Certaines études, menées en laboratoire ou sur le terrain, ont cependant montré que la remise en suspension du sédiment entraîne un relargage des contaminants organiques vers la colonne d'eau et une augmentation de leur biodisponibilité [LATIMER J. S. et al., 1999]. La répartition des contaminants organiques entre les phases liquide et solide peut également être affectée de manière indirecte par un changement dans la composition des phases minérales et organiques. Par ailleurs, la biodégradation des contaminants organiques se trouve généralement accélérée par l'augmentation locale de la concentration en oxygène dissous [WARREN N. et al., 2003].

I.4.5. Conclusion

Au cours du dragage, au cours de l'extraction des sédiments ou de leur ré-immersion en mer, les sédiments peuvent être le lieu de nombreuses interactions physico-chimiques, tels que les phénomènes de sorption/désorption, dissolution/précipitation et agglomération/dispersion.

Ce volet bibliographique révèle un bon nombre d'études sur les phénomènes de sorption, même si à l'heure actuelle il semble encore difficile de déterminer la principale phase (organique ou minérale) responsable. D'ailleurs, il semble plus probable que les différents compartiments du sédiment interagissent ensemble, car les caractéristiques des matrices minérale et organique sont souvent liées. En revanche, peu d'études semblent s'intéresser aux phénomènes d'agglomération/dispersion dans le domaine du dragage portuaire. Pourtant, tout comme les

phénomènes de sorption/désorption, l'agglomération/dispersion pourrait être à l'origine de transferts de matière, et donc de mobilisation de la pollution.

I.5. Conclusion

Le dragage portuaire est, en France, une thématique de recherche relativement récente, due aux enjeux environnementaux croissants depuis le début du siècle. Un tel procédé peut être décrit et investigué selon deux axes : l'état initial (caractérisation exhaustive du sédiment) et l'état final (impacts chimique, physique, biologique du dragage et de la ré-immersion et valorisation des matériaux).

Actuellement, de nombreuses études décrivent notamment les caractéristiques chimiques, physico-chimiques et biologiques (non étudiées ici) des sédiments marins. Ces études mettent en évidence la complexité des sédiments marins portuaires, d'une part à cause des nombreux et différents éléments les constituant, et d'autre part, à cause des interactions chimiques et physico-chimiques qui y ont lieu. Cependant, très peu de travaux portent sur les aspects granulaires des sédiments marins. Pourtant, ces aspects peuvent jouer un rôle important dans les interactions mises en jeu dans les phénomènes tels que la re-sédimentation et les transferts de matière étudiés dans cette thèse. Ils peuvent de même impacter fortement les résultats d'études portant sur la distribution de la pollution dans ces milieux.

Concernant les sédiments dragués non contaminés, et plus particulièrement ceux de nature vaseuse, ils sont couramment ré-immergés en mer. Les phénomènes mis en jeu au cours de la re-sédimentation des sédiments ré-immergés en mer ou dans l'enceinte même du port restent un sujet d'étude actuel du fait de la complexité des phénomènes qui interviennent (transport, floculation, sédimentation, tassement, érosion) et de l'hétérogénéité naturelle des sédiments fins. La littérature décrit les phénomènes de sorption/désorption et dissolution/précipitation, notamment dans le cas de mobilisation de polluants. Les transferts de matières dus aux phénomènes d'agglomération/dispersion sont cependant moins investigués, alors qu'ils peuvent même affecter les résultats d'analyses chimiques et physico-chimiques.

Dans ce contexte et dans le cadre d'un projet régional (ECODREDGE-MED, les travaux présentés dans cette thèse visent à améliorer les connaissances déjà existantes des sédiments marins portuaires, notamment par une approche de caractérisation physico-chimique et morpho-granulaire (chapitre III) et à évaluer leur comportement au cours de leur sédimentation/re-sédimentation en étudiant les phénomènes physico-chimiques et les transferts de matière mis en jeu aux échelles particulaire (Chapitre IV) et moléculaire (Chapitre V).

Références

-A-

Achman D.R., Brownawell B.J. et Zhang L. (1996) « Exchange of Polychlorinated Biphenyls between Sediment and Water in the Hudson River Estuary » *Estuaries* 19, 4-950-965.

Ahrens M.J. et Depree C.V. (2004) « Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation » *Marine Pollution Bulletin*, Volume 48, Issues 3–4, Pages 341-350.

Alzieu C., Abarnou A., Bassoullet P., Boutier B., Chiffolleau J-F., Le Guyader F., L'Yavanc J., Mauvais J., Massin J-M., Crenn I., Le Hir P., Derrien A., Menard D., Erard-Le Denn E., Michel P., Gourmelon M., Monbet Y., Guiliaud J-F., Pommepuy M., Silva Jacinto R., Quiniou F. (1999) « Dragages et environnement marin. Etat des connaissances. » IFREMER. 209p

Atteia O. (2005) « Chimie et pollutions des eaux souterraines » Lavoisier. 398p.

-B-

Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T. et Bellocq J. (1998) « Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. » *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47, 77-90.

Blazy P., Jdid E-A., Bersillon J-L. (1999) « Décantation. Aspects théoriques » *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés*. 1-10.

Bouloubassi I., Roussiez V., Azzoug M. et Lorre A. (2012) « Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions » *Marine Chemistry* 142-144, 18-28.

Boutin R. (2000) « Dragage et rejets en mer. Les produits de type vase. » Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 307p.

Boyle J.F., Manas-Zloczower I., Feke D.L. (2005) « Hydrodynamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion » *Powder Technology*, Elsevier, 127-133.

-C-

Carol E. S., Kruse E. E., Tavani E. L. (2012) « Physicochemical characterization of sediments from the coastal wetland of Samborombon Bay, Argentina » *Journal of South American Earth Sciences*, 26-32.

Cheng H., Hu E. et Hu Y. (2012) « Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review. » *Journal of Contaminant Hydrology* 129-130, 80-90.

Conseil National de Recherches Canada (CNRC) (1983). « Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique : formation, source, devenir et effets sur le biote. » CNRC 18981, Ottawa, Ont., 209 p.

Colin F., Gazbar S. (1995) «Distribution of water in sludges in relation to their mechanical dewatering» *Water Research*, vol. 29, 2000-2005.

Copin-Montégut G. (2002) «Propriétés physiques de l'eau de mer » *Techniques de l'ingénieur, traité constantes physico-chimiques*. 1-20.

Coussot P., Ancy C. (1999) «Rhéophysique des pâtes et des suspensions.» EDP Sciences. 264p.

-D-

Daoud M., Williams C. (1995) « La juste argile » Les éditions de Physique. 327p.

DCE (Directive Cadre sur l'Eau) (2000) - Directive 2000/60/CE, Parlement européen, 23 octobre 2000.

De Luca G., Furesi A., Leardi R., Micera G., Panzanelli A., Piu P.C., Sanna G. (2014) « Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy) » *Marine Chemistry*, Volume 86, Issues 1–2, Pages 15-32.

Delle Site A. (2001) « Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review » *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 30-1, p187-439.

Du H. et Miller J.D. (2007) « A molecular dynamics simulation study of water structure and adsorption states at talc surfaces. » *International Journal of Mineral Processing* 84, 172-184.

-E-

Eggleton J., Thomas K. V. (2004) «A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. » *Environment International*, 973-980.

-F-

Feng J., Yang Z., Niu J., Shen Z. (2007) « Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons during the resuspension of Yangtze River sediments using a particle entrainment simulator » *Environmental Pollution*, Volume 149, Issue 2, Pages 193-200.

Fontaine T.A., Moore T.D., Burgoa B. (2000) «Distributions of contaminant concentration and particle size in fluvial sediment. » *Water Research*, Vol.34, n°13, Elsevier Science. 3473-3477.

-G-

Galanopoulou S., Vgenopoulos A., Conispoliatis N. (2005) « DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos gulf » *Marine Pollution Bulletin*, Volume 50, Issue 5, May 2005, Pages 520-525.

Gevao B., Semple K.T., Jones K.C. (2000) « Bound pesticide residues in soils: a review » *Environmental Pollution* 108, 3-14.

Gong Y., Depinto J.V., Rhee G.Y et Liu X. (1998) « Desorption rates of two PCB congeners from suspended sediments – I. Experimental results » *Water Research* 32, 8-2507-2517.

Grabowski R. C., Droppo I. G., Wharton G. (2011) «Erodibility of cohesive sediment: The importance of sediment properties. » *Earth-Science Reviews* 105, 101-120.

Grasso D., Subramaniam K., Butkus M., Strevett K. et Bergendahl J. (2002) « A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. » *Environmental Science and Bio/Technology*, 1: 17-38.

Grolimund D., Borkovec M. (1999) « Long-term release kinetics of colloidal particles from natural porous media. » *Environnemental Science and Technology*. 33, 4054-4060.

Grosdemange D. (2005) «Guide pour la gestion des opérations de dragage.» *Rapport de la Fédération Française des Ports de Plaisance*. 83p.

-H-

Hamaker H.C. (1937) « The London—van der Waals attraction between spherical particles » *Physica*, Vol 4, Issue 10, 1058-1072.

Huang Q., Li F., Wang R.X.Q., Tan W. (2008) « Characterization of organo-mineral aggregates of Chernozem in Northeast China and their adsorption behavior to phenanthrene » *Soil Science Society of America*, vol 72, num 2, 362-369.

Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J. (2003) « Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments » *Applied Geochemistry*, vol 18-7, 955-972.

Huntingford E.J., Turner A. (2011) « Trace metals in harbour and slipway sediments from the island of Malta, central Mediterranean » *Marine Pollution Bulletin*, Volume 62, Issue 7, July 2011, Pages 1557-1561.

-I-

IARC (International Agency for Research on Cancer), 1983. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear Aromatic Compounds. Lyon. Part 1, volume 32.

Islam A.M., Chowdhry B.Z., Snowden M.J. (1995) « Heteroaggregation in colloidal dispersions. » Advances in Colloid and Interface Science. Elsevier. 109-136.

Israelachvili J. N. (2011) « Intermolecular and surface forces. » Third edition. Elsevier. 674p.

-K-

Kim J.-Y., Sansalone J.J. (2008) « Zeta potential of clay-size particles in urban rainfall-runoff during hydrologic transport » Journal of Hydrology, 356, 163-173.

Krishnappan, B. et Engel, P. (1997). Cohesive Sediments, Chap. Critical shear stresses for erosion and deposition of fine suspended sediments of the Fraser river, pp. 279-288.

Krone, B.R. (1962). Flume studies of the transport of sediment in estuarial shoaling processes, Final report. Hydr. Engr. And San. Engr. Res. Lab. Univ. Calif. Berkeley.

Kynch G.J. (1952) « A theory of sedimentation » Department of Mathematical Physics, The University, Birmingham.

-L-

Lagaly G., Ogawa M., Dékany I. (2013) « Clay Mineral-Organic Interactions (Chap. 10.3) » Developments in Clay Science, Volume 5, p435-505.

Latimer J.S., Davis W.R. et Keith D.J. (1999) « Mobilization of PAHs and PCBs from In-Place Contaminated Marine Sediments During Simulated Resuspension Events. » Estuarine, Coastal and Shelf Science, 49, 577-595.

Lee S.-J., Kim J.-H., Chang Y.-S. et Moon M.H. (2006) « Characterization of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in different particle size fractions of marine sediments » Environmental Pollution 144, 554-561.

Liang Y., Hilal N., Langston P., Starov V. (2007) « Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. » Advances in Colloid and Interface Science 134-135, 151-166.

Luo L., Zhang S. et Ma Y. (2008) « Evaluation of impacts of soil fractions on phenanthrene sorption. » Chemosphere 72, 891-896.

-M-

Mackay D., Shiu W.Y. et MA K.C. (1992). Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Lewis Publishers, 2.

Mamindy-Pajany Y., Hurel C., G  ret F., Galgani F., Battaglia-Brunet F., Marmier N., Rom  o M. (2013) « Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: Geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology » *Chemosphere*, Volume 90, Issue 11, Pages 2730-2736.

Maruya K.A., Risebrough R.W., Horne A.J. (1996) « Partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons between sediments from San Francisco Bay and their porewaters » *Environmental Science Technologies* 30, 2942-2947.

Mengual O. (1999),TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta*, vol. 50, no. 2, pp. 445–456.

Mengual O., Meunier G., Cayre I., Puech K., and Snabre P. (1999), “Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 152, no. 1–2, pp.

Migniot C. (1968) « Etude des propri  t  s physiques de diff  rents sediments tr  s fins et leur comportement sous des actions hydrodynamiques » *La Houille Blanche*, 7, 591-620.

Migniot C. (1989) « Tassement et rh  ologie des vases » *La Houille Blanche*, 1 et 2.

Mills P. and Snabre P. (1994) « Settling of a suspension of hard spheres» *Europhysics letters*, 25-9, 651-656.

Moulis D., Gindre D, Valantin P-Y., Gourbil C. (2005) « Guide technique n  9. Connaissance et gestion de l  rosion du littoral » EID M  diterran  e et SMNLR. SDAGE. 55p.

-O-

Orecchio S. (2010) « Contamination from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil of a botanic garden localized next to a former manufacturing gas plant in Palermo (Italy) » *Journal of Hazardous Materials*, Volume 180, Issues 1–3, Pages 590-601.

Ottmann F. (1965) « Introduction    la g  ologie marine et littorale » Masson et Cie Editeurs.

Owens P.R. et Rutledge E.M. (2005) « Morphology » *Encyclopaedia of Soils in the Environment, Earth Systems and Environmental Sciences*, 511-520.

-P-

Partheniades, E. (1965). Erosion and deposition of cohesive soils. *Journal of Hydraulics Division*, ASCE. Vol.91, HY 1.

Pignatello J. (1998) « Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants » *Advances in Colloid and Interface Science*, Volumes 76–77, 445-467.

Pollastri S., Gualtieri A. F., Lassinantti-Gualtieri M., Hanuskova M., Cavallo A., Gaudino G. (2014) « The zeta potential of mineral fibres » *Journal of Hazardous Materials*, Volume 276, Pages 469-479.

-Q-

Qi W., Liu H., Qu J. et Ren H. (2011) « PAH desorption from sediments with different contents of organic carbon from wastewater receiving rivers » *Environmental Science Pollution Research*, 18:346-354.

-R-

Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R. et Rouquerol J. (2003) « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux » *Techniques de l'Ingénieur*. 1050 1-24.

Roy S.B., Dzombak D.A. (1996) « Colloid release and transport processes in natural and model porous media. » *Colloid and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 245-262.

Ryan J. N., Elimelech M. (1996) « Colloid mobilization and transport in groundwater » *Colloid and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 28, 1-56.

Ryan J. N., Gschwend P. M. (1994) « Effect of solution chemistry on clay colloid release from an iron oxide-coated aquifer sand. » *Environmental Science and Technology*. 28, 1717-1726.

-S-

Saleh K., Guigon P. (2009) « Caractérisation et analyse des poudres. Propriétés physiques des solides divisés » *Techniques de l'ingénieur*. 1-14.

Sanchez Angulo M. (1992) « Modélisation dans un estuaire à marée - Rôle du bouchon vaseux dans la tenue des sols sous-marins. » *Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, France*, 210 p.

Schneider G. (2001). *Le curage des sédiments des cours d'eau. Le courrier de l'environnement de l'INRA.*

Schubel J.R., Kana T.W. (1972). « Agglomeration of Fine-Grained Suspended Sediment in Northern Chesapeake Bay » *Powder Technology*, 6.

Shi. X, Ji L., Zhu D. (2010). « Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds » *Environmental Pollution*, Volume 158, Issue 1, January 2010, Pages 319-324.

Sigg L., Behra P., Stumm W. (2000) «Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.» Troisième édition. Dunod. 567p.

-T-

Tadros Th.F. (1996) «Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions» *Advances in Colloid and Interface Science*. 97-200.

Tadros Th.F. (2012) « Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions » Wiley-VCH. 281p.

Thimsen C.A., Keil R.G. (1998) « Potential interactions between sedimentary dissolved organic matter and mineral surfaces » *Marine Chemistry* 62, 65-76.

-U-

US EPA (1993). « Chemical Fate Rate Constants for SARA Section 113 Chemicals and Superfund Health Evaluation Manual Chemicals. » US Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances, Washington, DC. 6-02-4254.

-W-

Warren N., Allan I.J., Carter J.E., House W.A., Parker A. (2003) « Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments – A review » *Applied Geochemistry* 18, 159-194.

Weber W.J., McGinley P.M., Katz L.E. (1991) « Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport ». *Water Research*, Volume 25, Issue 5, 499-528.

-X-

Xing B. et Pignatello J.J. (2005) « SORPTION. Organic Chemicals » *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 537-548.

-Y-

Yang F., Wang M., Wang Z. (2013) « Sorption behavior of 17 phthalic acid esters on three soils: Effects of pH and dissolved organic matter, sorption coefficient measurement and QSPR study » *Chemosphere*, Volume 93, Issue 1, Pages 82-89.

Yu Y., Xu J., Wang P., Sun H., Dai S. (2009) « Sediment-porewater partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Lanzhou Reach of Yellow River, China. » *Journal of Hazardous Materials* 165, 494-500.

-Z-

Zhang J., Séquaris J-M., Narres H-D., Vereecken H., Klumpp E. (2010) « Effect of organic carbon and mineral surface on the pyrene sorption and distribution in Yangtze River sediments » *Chemosphere* 80, 1321-1327.

Chapitre II. : Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Site d'étude et choix des matériaux

II.1.1. Site d'étude et campagne de carottage

Le site d'étude relatif à ce travail de thèse est situé dans le port de plaisance de Port-Camargue, dans le sud de la France, en Méditerranée (Figure II.1). Le dragage ne concerne que certaines zones du port, et notamment les zones les plus ensablées et les plus empruntées par des bateaux de grande taille (le plan bathymétrique du port est présenté en annexe). Ainsi, nous avons identifié cinq zones (Figure II.1 et Figure II.2): la zone 1 située à l'avant port (qui s'avèrera finalement exclue des zones draguées, mais que l'on conserve car représentative d'une zone très vaseuse), la zone 2 située entre la station service et les marinas, la zone 3 située entre la zone 1 et la zone 2, les zones 4 et 5 correspondant aux deux chenaux menant aux zones techniques. Concernant le planning, les travaux de thèse ont débuté en novembre 2011, en amont des opérations de dragage qui n'ont commencé qu'en avril 2014.



Figure II.1 : Situation géographique et photo aérienne de Port-Camargue (source : Géoportail)

Le premier objectif a été de réaliser une campagne de carottage (environ 200 carottes) dans ces zones d'intérêt, afin de cibler des points de prélèvement représentatifs de différents types de sédiment du port. Les opérations de carottage se sont déroulées directement depuis une barge, à l'aide d'un carottier manuel (EMCC). Les carottes de sédiment obtenues mesurent 7cm de diamètre et 10 à 50cm de longueur selon la texture du sédiment ; un sédiment de nature vaseuse, dépourvu d'éléments de

grande taille (déchets, blocs rocheux,...), est plus facilement pénétrable qu'un sédiment de nature sableuse, et d'autant plus s'il y a des éléments solides de grande taille.

Ainsi, à partir d'observations visuelles et d'analyses effectuées en laboratoire (sur 25 carottes), nous avons pu observer des sédiments de texture différente : sableuse, sableuse-vaseuse et vaseuse. Nous avons également relevé la couleur et l'épaisseur de vase (sédiments fins plus ou moins cohésifs) à la surface du compartiment sédimentaire. Cette campagne a permis d'établir une cartographie du port en fonction de la texture des sédiments et de l'épaisseur de vase, et de déterminer cinq points de prélèvement représentatifs pour les travaux de thèse.

II.1.2. Choix des sédiments étudiés

La cartographie, établie à partir des observations visuelles issues de la première campagne de carottage, permet de différencier les sédiments selon leur texture, plus précisément selon la présence et la quantité approximative de vase (Figure II.2).

En premier lieu, un échantillon de sable de plage (côté sud-ouest du port) est prélevé et sert de référence quant à la fraction sableuse des sédiments (ECHANTILLON 1). De même, un prélèvement est réalisé dans l'avant port, du fait de sa texture vaseuse, (ECHANTILLON 2). Un échantillon de nature sableuse a été choisi dans la zone 3 (ECHANTILLON 3). Un point de prélèvement a été retenu dans la zone 4, devant la zone technique, correspondant à un échantillon de nature sableuse-vaseuse, de couleur noire et potentiellement pollué (ECHANTILLON 4). Un autre échantillon de nature sableuse-vaseuse a été choisi dans la zone 5, au milieu du chenal (ECHANTILLON 5). Plusieurs campagnes de prélèvements ont été réalisées en amont du dragage, en fonction des nécessités pour les analyses, en effectuant à chaque nouvel échantillonnage une distribution granulométrique pour s'assurer que le prélèvement a la même typologie.

Les échantillons de sédiments bruts sont conditionnés dans des bocaux en verre pour les analyses chimiques, et dans des sacs de congélation pour les analyses physico-chimiques et granulaires. Ils sont transportés dans une glacière jusqu'au laboratoire, avant d'être stockés, à l'abri de la lumière, dans un réfrigérateur à 4°C, à l'exception du sable de plage (ECHANTILLON 1) qui est stocké à température ambiante (à l'abri de la lumière également).



Figure II.2 : Cartographie de la texture des sédiments de Port-Camargue et choix des sédiments étudiés

Concernant les analyses chimiques (analyse des polluants organiques par GC-MS et de la matière organique par COT-mètre), les sédiments étudiés ont été prélevés dans les trois mois précédant les analyses. Pour les analyses granulaires et physico-chimiques, les distributions granulométriques des sédiments ont été mesurées à chaque nouveau prélèvement, puis tous les mois jusqu'à leur analyse, pour vérifier leur stabilité granulaire. Aucune variation dans la granulométrie des sédiments n'a été observée.

Tous ces travaux ont été, dans un premier temps, effectué dans de l'eau déminéralisée (milieu porteur). Ce choix se justifie par la volonté de contrôler les caractéristiques du milieu porteur (pH, conductivité ionique), l'eau de mer n'est pas stable en terme de composition chimique (ions) et granulaire (matières en suspension). L'influence du milieu salin n'a été étudiée que dans un second temps.

II.2. Caractérisation chimique et minéralogique

La composition chimique élémentaire des sédiments étudiés a été déterminée grâce au Microscope Electronique à Balayage environnemental (MEB) associé à de la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX). La phase organique (matière organique et polluants organiques) a été investiguée par Chromatographie en phase Gazeuse (couplée à de la Spectrométrie de Masse) (GC-MS) et par analyse du Carbone Organique Total. La composition de la phase minérale a été étudiée par diffraction de rayons X.

II.2.1. Analyse de la pollution organique par GC-MS

Les analyses chimiques réalisées par chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS) ont été effectuées au LGEI (Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel de l'Ecole des Mines d'Alès). Les méthodes d'extraction, de purification et d'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ont été développées par leurs soins et ont été réutilisées dans le cadre de la thèse.

II.2.1.1. Principe de la technique d'analyse et caractéristiques des éléments

La chromatographie en phase gazeuse (Figure II.3) est une technique permettant d'identifier (analyse qualitative) et/ou de mesurer la quantité d'une ou plusieurs espèces chimiques d'un échantillon (analyse quantitative). Ces espèces sont entraînées par la phase gazeuse le long d'une phase stationnaire. Chaque espèce se déplace à une vitesse propre dépendant de ses caractéristiques et de celles des deux phases. La chromatographie en phase gazeuse s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Dans le cas d'une GC-MS le détecteur est un spectromètre de masse. L'instrument utilisé pour cette étude est un chromatographe Varian 450-GC, couplé à un spectromètre de masse 240 MS (piège de masse d'ions).

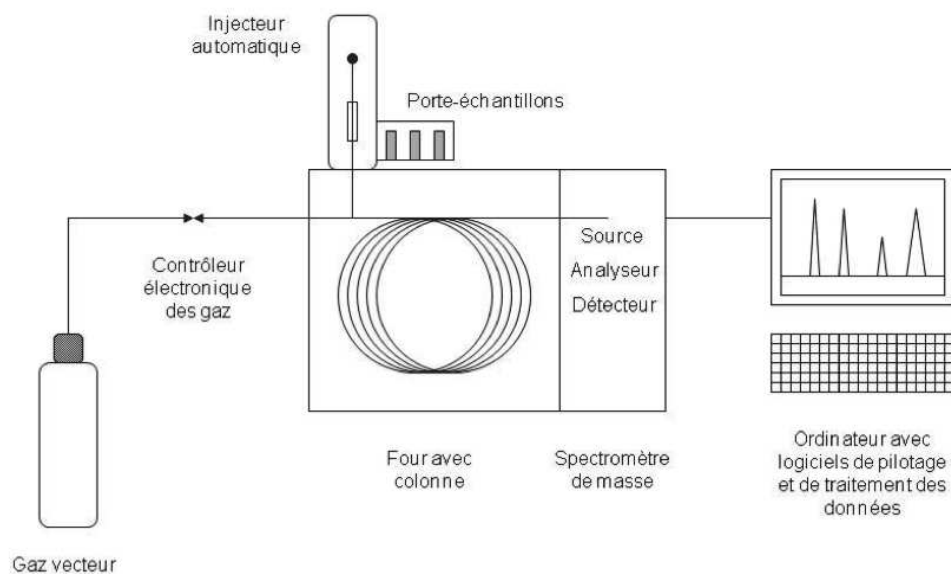


Figure II.3 : Schéma du principe d'une GC-MS

II.2.1.2. Extraction et purification des molécules organiques

L'échantillon devant être sous forme liquide, les molécules d'intérêt doivent être extraites puis solubilisées dans un solvant, et enfin purifiées pour pouvoir procéder à l'injection. Pour ce faire, un protocole opératoire a été mis en place par le LGEI (Figure II.4). Les échantillons sont dans un premier temps lyophilisés. Pour cela, les échantillons issus des bocaux en verre (pour éviter la contamination des sédiments) sont congelés, puis lyophilisés dans un lyophilisateur de type Alpha 1-2 LDplus de la société CHRIST. La durée de lyophilisation dépend du nombre d'échantillons dans l'enceinte climatique, généralement de 3 à 6 jours. Une fois les sédiments lyophilisés, le sel qui a cristallisé (présent en surface) est retiré avec une spatule, et les tubes sont fermés hermétiquement jusqu'à l'extraction.

Concernant l'extraction des HAP, l'appareil utilisé pour ces travaux est un extracteur ASE 350 (DIONEX), qui extrait des échantillons solides sous haute température (ici 120°C) et de pression (ici azote 1500 psi soit 103 bar) en 15 min. Les solvants utilisés pour l'extraction sont l'hexane et l'acétone en mêmes proportions. Pour 5g de sédiment lyophilisé, 20µl d'Acenaphthylène (500µg/ml), 50µl d'Acenaphthène (200 µg/ml), 20µl de Naphthalène (500µg/ml), et 20µl de fluoranthène (500µg/ml) sont ajoutés à la cellule d'extraction comme étalons internes.

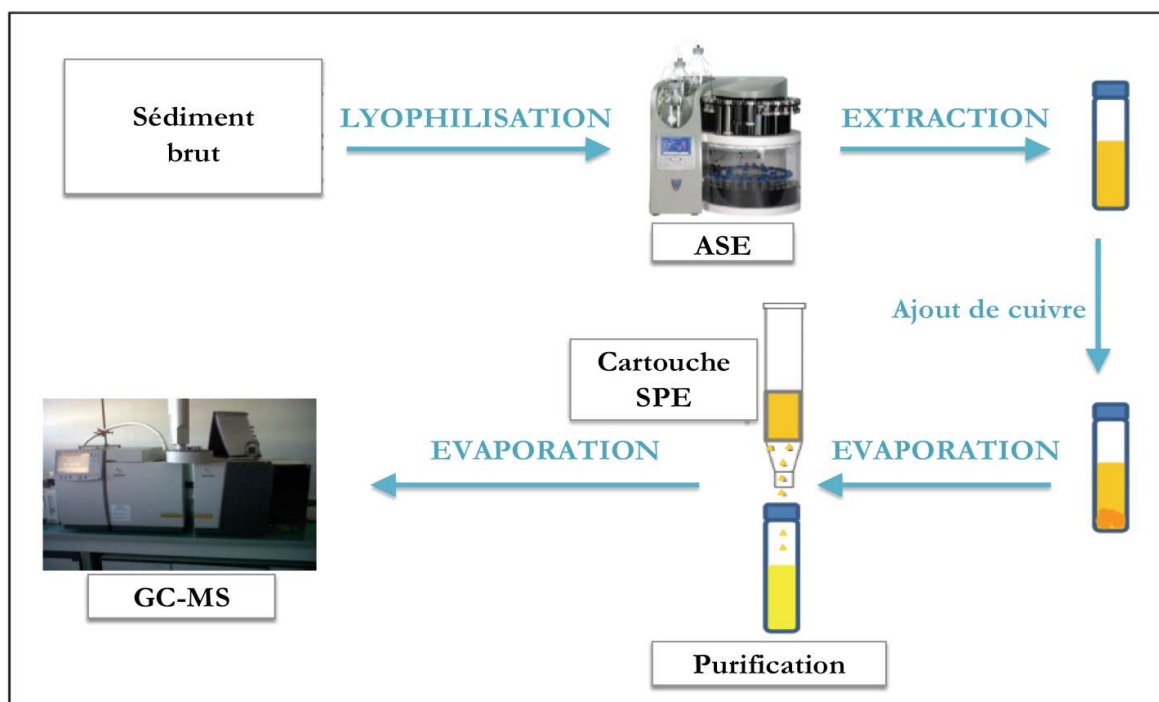


Figure II.4 : Protocole mis en place par le LGEI pour l'analyse des HAP dans les sédiments marins

Avant le démarrage de la purification, deux à trois spatules de granules de cuivre activées sont mises en contact des échantillons pour éliminer le soufre contenu dans les extraits. Le conditionnement de la cartouche (Strata Florisil (FL-PR, 32138)) est le suivant : 10 mL de méthanol, 10 mL d'acétone et d'hexane (1v/1v), 10 mL d'hexane puis la cartouche est séchée sous vide. Les paramètres de l'élution sont, dans l'ordre : 2 mL d'hexane, 1 mL de dichlorométhane et d'hexane (1v/1v) et 2 mL de dichlorométhane et d'hexane (2v/1v). L'éluant est ensuite concentré sous azote jusqu'à 0,5 mL avant l'injection.

II.2.1.3. Paramètres opératoires de l'analyse chromatographique

Une colonne utilisée pour l'analyse des HAP est une colonne de type DB-5ms (Agilent) (30m/0,25mm/0,25um). L'injection de l'échantillon est réalisée en mode splitless en utilisant un injecteur PTV 1079 à 300°C. Dans l'injecteur est placé un insert disposant d'un verre fritté sans revêtement (5mm/54mm/3,4mm) ; le gaz vecteur est de l'hélium. L'injection est réalisée grâce à l'échantillonneur CP-8400 auto (Varian) et le volume d'échantillon injecté est de 1µl. La rampe de température du four est de 120°C pendant 1 min, puis 6°C/min à 160°C et 10°C min à 310°C/5 min (temps total environ 28 min).

Paramètres de Ionisation	
Température de la Trap d' Ion	220°C
Température du Manifold	50°C
Température de la ligne de transfert	310°C
Température de la source d'Ion	220°C

Mode SIS SCAN	
Multiplier offset gain	100 \pm V
Scan mode	Fast
Scan time	0,68 seconds/scan
Emission current	25 μ Amps
Target TIC	10000 counts
Electro Multiplier Delay	12 min

Tableau II.1 : Réglages du spectromètre de masse

II.2.2. Analyse du COT

La matière organique globale des sédiments a été investiguée par analyse du Carbone Organique Total (COT) grâce au COT-mètre Vario TOC-Cube d'ELEMENTAR. Cet appareil fonctionne par voie liquide (eaux interstitielles ou suspensions diluées) ou par voie solide. Il permet de mesurer trois paramètres : le Carbone Total (CT) contenu dans l'échantillon, le Carbone Organique Total (COT) et le Carbone Inorganique (CI).

II.2.2.1. Principe de l'analyse

Le principe repose sur la combustion catalytique (platine), à haute température (les paramètres pour chaque mode de fonctionnement, liquide et solide, sont donnés ci-après), des échantillons dans un environnement riche en oxygène. La combustion mène à l'oxydation des composés carbonés, convertis complètement en dioxyde de carbone (CO_2). Après refroidissement, séchage, et purification, le CO_2 est mesuré par un détecteur Infra Rouge Non Dispersif (NDIR). La concentration en CT est obtenue par comparaison avec un étalonnage externe réalisé strictement dans les mêmes conditions. Une fois le CT mesuré, il reste à déterminer le CI. Une nouvelle prise d'essai est alors soumise à l'attaque acide (acide phosphorique H_3PO_4) et une purge pour déterminer le CI contenu dans l'échantillon. Le CO_2 ainsi produit est ensuite envoyé au détecteur NDIR. Le COT est obtenu par soustraction de la valeur de CT et d'CI de l'échantillon.

II.2.2.2. Voie liquide : préparation des échantillons et paramètres opératoires

La phase liquide des sédiments (eau interstitielle), l'eau de mer et l'eau déminéralisée ont été analysées par la voie liquide du COT-mètre. Pour extraire l'eau interstitielle, les sédiments bruts (ce terme sera généralement employé pour définir les sédiments tels qu'ils ont été prélevés et stockés au réfrigérateur à 4°C) ont d'abord été centrifugés grâce à la centrifugeuse Rotina 380 (HETTICH GmbH&Co). Dans

sa configuration actuelle, la centrifugeuse a un rayon effectif de 122mm. D'après Akkanen et al. (2005), la procédure de séparation de l'eau interstitielle du sédiment peut affecter les propriétés de la matière organique dissoute. La vitesse de centrifugation par exemple peut impacter les phénomènes de sorption/désorption, d'où l'importance d'opérer tout le temps dans les mêmes conditions. Ces auteurs ont utilisé des accélérations centrifuges relatives de 7 600 et 20 000* (Equation II.1). Nous fixons arbitrairement une accélération centrifuge relative de 14 000 soit, pour un rayon effectif de 122mm, une vitesse de centrifugation d'environ 10 000rpm, et un temps de 30min.

**La vitesse de centrifugation est calculée à partir de l'accélération centrifuge relative, paramètre dépourvu d'unité qui sert à la comparaison entre la puissance de séparation et de sédimentation, et du rayon effectif de l'appareil :*

$$N(rpm) = \sqrt{\frac{RCF}{11,18 \times 10^{-6} \times r}} \quad (\text{Équation II.1})$$

avec N la vitesse de centrifugation en tours par minute (rpm)

RCF l'accélération centrifuge relative

r le rayon effectif (cm)

Généralement, l'eau interstitielle a été filtrée. Les filtres ont été préalablement conditionnés pour réduire le relargage de la matière organique avec 100mL d'eau déminéralisée. Ils sont insérés directement dans les tubes à centrifugation, et filtrent la matière particulaire à 0,45µm. Si le volume est insuffisant pour l'analyse au COT-mètre (30mL minimum), l'eau interstitielle est diluée d'un facteur 2 à 10 avec de l'eau déminéralisée.

Les échantillons ainsi préparés sont analysés par voie liquide et la combustion est programmée à une température de 850°C, et à une pression de 1022mbar. Au moins deux répliques (deux tubes différents) sont réalisés pour s'assurer de la reproductibilité de l'analyse, et les mesures sont répétées trois fois (dans le même tube) pour vérifier la répétabilité.

II.2.2.3. Voie solide : préparation des échantillons et paramètres opératoires

Pour l'analyse par voie sèche, les sédiments bruts sont préalablement lyophilisés (cf. partie I.2.1.1.). Pour la mesure du CT, 5 à 10mg de sédiment lyophilisé sont insérés dans une nacelle en argent, le tout est enrobé d'une feuille en étain et compressé sous forme de pastille à l'aide d'une mini-presse (ELEMENTAR). Pour la mesure du COT, le sédiment lyophilisé (5 à 10mg) est d'abord acidifié avec de l'acide chlorhydrique à 1%(v) directement dans la nacelle en argent, sur une plaque chauffant à 120°C, pendant 4h (protocole développé par ELEMENTAR). La quantité d'acide, de l'ordre de quelques gouttes, dépend de la réaction chimique observée ; quand il n'y a plus de dégagement gazeux, nous estimons la quantité suffisante. L'échantillon est ensuite compressé sous forme de pastille. La

température par voie sèche est de 950°C et la pression de 1022mbar. Au moins deux répliques sont réalisés pour s'assurer de la reproductibilité de l'analyse. Un étalon externe est analysé au début de chaque série (COT 1,61% - Référence B2152BN198132 - Certification 134140).

II.2.3. Analyse chimique élémentaire par microanalyse MEB-EDX

Des analyses chimiques élémentaires ont été réalisées grâce au Microscope Electronique à Balayage environnemental (MEB) associé à de la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX). L'appareil utilisé est le Quanta 200 FEG de la société FEI. Deux modes de préparation ont été employés.

Pour l'analyse chimique d'un élément particulier, l'échantillon est mis en suspension (environ 10% en volume) dans de l'eau déminéralisée, pour éliminer l'excédent de cristaux de sels (issus de l'eau de mer) qui gênent l'observation microscopique. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur un plot qui est introduit dans l'enceinte pour l'observation.

Pour la réalisation des cartographies chimiques élémentaires, le sédiment brut est séché dans une étuve à 40°C, puis est incorporé dans une résine époxy durcissant (Araldite D-E501 d'ESCIL). La résine est ensuite polie sous voie liquide (eau déminéralisée) avec différents disques, dans l'ordre 320, 600, 900, 1 000 puis pour affiner 4 000 grains/cm² à une vitesse maximale de 100rpm. La section polie est nettoyée à l'éthanol avant l'analyse.

II.2.4. Analyse minéralogique par DRX

II.2.4.1. Principe de la DRX

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'étude non destructive utilisée couramment pour identifier les espèces minérales cristallines d'une matrice solide. Elle consiste à irradier un échantillon solide (plus la granulométrie est fine, meilleure est l'analyse) à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donnée sous un angle d'incidence (θ). Lors de l'irradiation du matériau cristallin, le faisceau de rayons X est diffracté, selon un angle θ spécifique à la distance interréticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et à la longueur d'onde λ du faisceau incident. Les conditions de diffraction des rayonnements X sont connues et sont définies par la loi de Bragg qui s'exprime selon l'équation :

$$\lambda = 2d_{hkl} \times \sin \theta_{hkl} \text{ (Équation II.2)}$$

avec	λ	longueur d'onde de la source (en nm)
	d	distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å)
	θ	angle entre le faisceau incident et le réseau plan (en °)
	hkl	indices de Miller : désignent la direction des plans considérés dans le cristal

L'analyse des faisceaux diffractés se traduit sous la forme d'une figure de diffraction qui exprime l'intensité des rayons X diffractés émis par l'échantillon en fonction de l'angle du détecteur. L'identification des minéraux est alors possible en comparant le diffractogramme obtenu avec ceux de toutes les phases cristallines connues.

II.2.4.2. Conditions expérimentales

Le diffractomètre utilisé (Brüker AXS) est équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54\text{\AA}$). Les échantillons sont tout d'abord séchés, dans une étuve, à 40°C pendant 72h. Ils sont ensuite broyés grossièrement dans un mortier, et sont déposés dans des supports cylindriques pour l'analyse.

II.3. Détermination des propriétés physico-chimiques

II.3.1. Propriétés générales

Les caractéristiques physico-chimiques suivantes ont été déterminées : pH, teneur en eau, pourcentage massique, conductivité ionique et densité.

II.3.1.a. pH

Le pH des sédiments bruts a été relevé lors du prélèvement, dans l'eau de mer, avec une électrode en verre.

II.3.1.b. Teneur en eau

La teneur en eau définit l'état hydrique du matériau. Elle est désignée par W et exprimée en %. Elle a été déterminée à l'aide d'une étuve Heraeus. Les sédiments bruts sont pesés dans un récipient en verre, et sont placés dans l'étuve à 40°C jusqu'à masse constante.

$$W(\%) = (\text{masse d'eau} / \text{masse sèche}) \times 100$$

II.3.1.c. Pourcentage massique

Le pourcentage massique de chaque fraction granulométrique a été obtenu par tamisage, selon la série de Renard (NF X11-504; 1975) soit 20, 40, 63, 80 et 100µm, des sédiments mis en suspension (5%v) dans de l'eau déminéralisée. Chaque tamis contenant une certaine masse de sédiment est séché et pesé (de la même façon que pour la teneur en eau des sédiments bruts), puis comparé à la masse du tamis propre et sec pour obtenir la proportion massique de chaque fraction granulaire.

II.3.1.d. Conductivité ionique

La conductivité ionique a été systématiquement mesurée pour les différentes suspensions réalisées au cours des travaux à l'aide du conductimètre Jenway 4510.

II.3.1.e. Densité

Pour déterminer la densité des sédiments bruts et de leurs fractions granulométriques, ceux-ci ont été séchés, dans une étuve de type Heraeus, à 40°C pendant 72h. La densité est mesurée à l'aide d'un pycnomètre de type AccurPyc 1330, de la société Micromeritics.

II.3.2. Mesure du potentiel zéta

Le principe théorique a été décrit précédemment (cf I.2.2.4.b). L'appareil utilisé est le Zetasizer nano-ZS (Malvern), qui permet de mesurer la mobilité électrophorétique des particules en suspension et, par application de l'équation de Smoluchowsky, de calculer le potentiel Zeta.

Les mesures ont été réalisées sur des suspensions très diluées (<1%v) dans de l'eau déminéralisée, à température ambiante. Avant chaque analyse, la conductivité ionique est vérifiée, car elle ne doit pas excéder 8mS (contrainte de l'appareillage).

II.4. Caractérisation granulaire

Les caractéristiques granulaires des sédiments bruts et des fractions granulométriques ont été étudiées grâce à la granulométrie laser, la microscopie électronique à balayage et en déterminant les surfaces spécifiques BET. Concernant l'obtention des fractions granulométriques, le protocole de séparation sera développé ultérieurement dans ce mémoire (cf. Chapitre III).

II.4.1. Observation morphologique par MEB

Un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type environnemental, QUANTA 200 FEG de la société FEI, a été utilisé pour observer la surface des particules contenues dans les sédiments, l'état d'agglomération/agrégation et leur forme.

Des observations ont été réalisées directement à partir des sédiments bruts mis en suspension (10%v) dans de l'eau déminéralisée, agités pendant 15min puis déposés sur un plot d'observation. En revanche, concernant l'observation de l'état d'agglomération/agrégation, un protocole a été mis en place afin de séparer (et ainsi mieux décrire) les différentes associations de particules. Ainsi, une suspension à 1% en volume est réalisée à partir du sédiment brut dans de l'eau déminéralisée, et agitée pendant 15min. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une goutte d'eau déminéralisée, elle-même déjà déposée sur une lame de verre (Figure II.5). La lame de verre est préalablement nettoyée à l'acide chlorique (HCl 1%) et séchée. L'excédent d'eau est absorbé par un papier de façon à entraîner un gradient de concentration et de taille de particules, tout en minimisant la dispersion des agglomérats. L'observation par MEB se fait au bord de la goutte, dans la zone diluée, là où les amas de particules sont bien identifiables (Figure II.5).

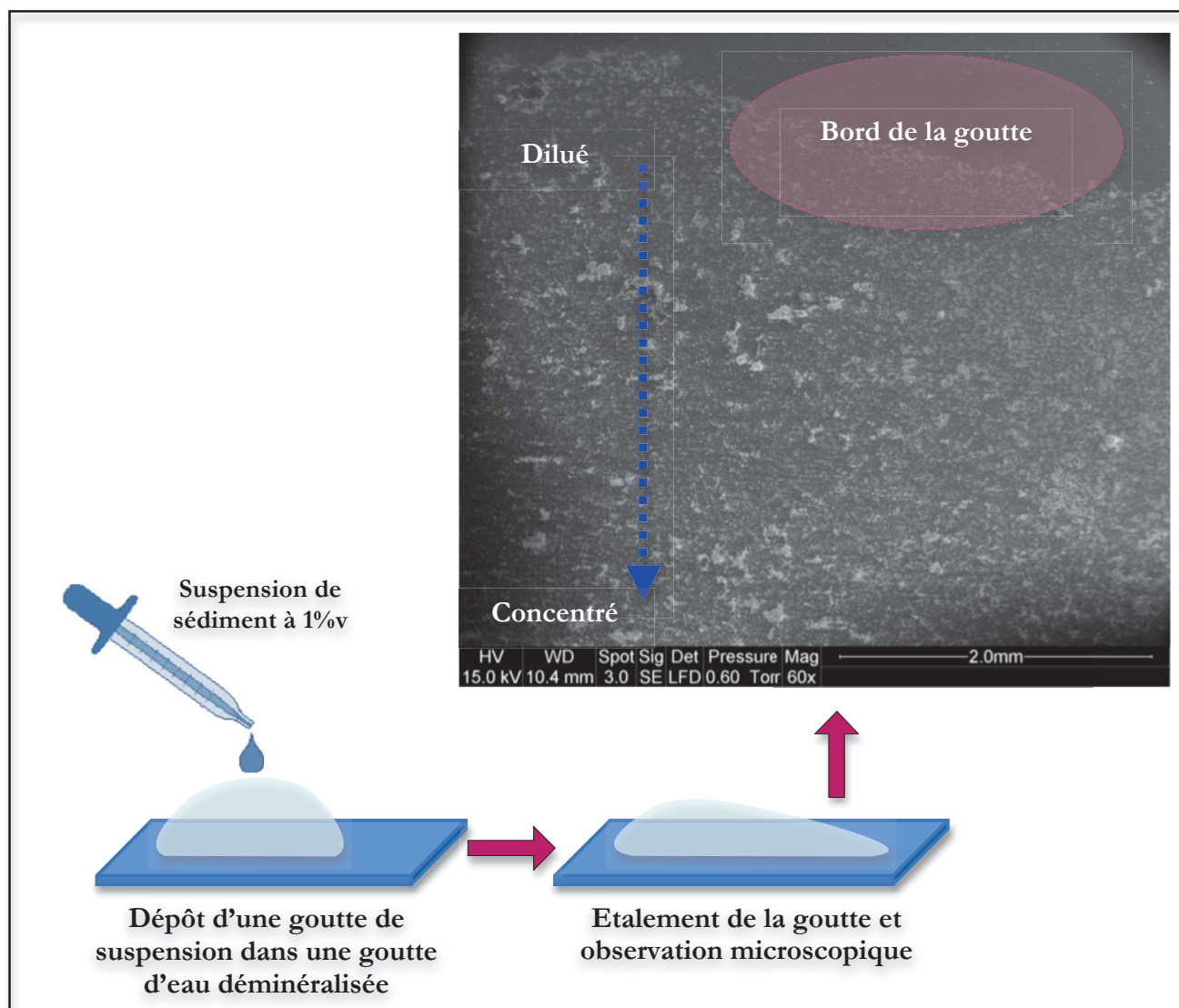


Figure II.5 : Protocole expérimental pour l'observation de l'état d'agglomération/agrégation

II.4.2. Granulométrie laser

II.4.2.1. Principe de la technique

Le principe de cette méthode de caractérisation dimensionnelle repose sur la diffraction de la lumière lorsque celle-ci entre en interaction avec une particule (diffusion simple). En effet, la variation d'indice entre la particule et le milieu entraîne une diffraction du faisceau incident (monochromatique) dont l'angle de déviation est considéré comme uniquement dépendant du rayon de la particule (plus exactement de la courbure de la surface de la particule). Plus la taille de la particule augmente et plus elle a tendance à diffracter la lumière vers de faibles angles par rapport à la direction du rayon

incident. A l'inverse, plus la taille de la particule est petite et plus l'angle de déviation du faisceau par rapport au faisceau incident est important. Le phénomène est alors appelé diffusion lorsque les particules ont des diamètres inférieurs au micron. Les courbes obtenues s'expriment en pourcentage volumique et l'aire totale de chacune d'entre elles est normalisée. La représentation en volume est plus adaptée aux systèmes polydisperses que les modes de représentation en nombre ou en surface, car ceux-ci surestiment les plus fines particules. La représentation volumique, qui est la plus utilisée, tend à surestimer, quant à elle, les plus grosses particules.

II.4.2.2. Paramètres opératoires

Le granulomètre laser LS 13 320 (Beckman-Coulter) a permis d'obtenir les caractéristiques dimensionnelles des sédiments bruts et des fractions granulométriques avec pour liquide porteur l'eau déminéralisée ou l'eau de mer (à partir des suspensions). La longueur d'onde du rayonnement monochromatique est de 780nm. La plage de mesure s'étend de 0,017 μ m à 2mm. En effet, cet appareil est équipé d'un dispositif PIDS (Polarisation Intensity Differential Scattering) qui permet d'étendre la plage d'analyse en complétant les analyses en diffraction par celles en diffusion. Le modèle optique choisi pour l'étude des sédiments portuaires est calculé à partir d'un indice de réfraction de partie réelle de 1,57 et de partie imaginaire 0,3. Le temps d'analyse est généralement de 90s. Pour certaines mesures, la granulométrie laser a été couplée à des ultra-sons pendant plusieurs dizaines de secondes, voire de minutes. Dans ce cas, les ultra-sons ont été utilisés avant et/ou pendant la mesure.

II.4.3. Détermination de la surface spécifique BET

Les surfaces spécifiques ont été obtenues par la méthode BET (du nom de ceux qui ont élaboré la théorie de l'adsorption multimoléculaire, Brunauer, Emmett et Teller [LLEWELLYN et al., 2003]), par adsorption de diazote (N_2), à l'aide de l'analyseur SA3100 (Beckman-Coulter). Pour cela, les sédiments bruts et les fractions granulométriques ont été séchés, dans une étuve (Heraeus) à 40°C (72h).

II.5. Comportement à la re-sédimentation

Le comportement à la (re)sédimentation des sédiments étudiés a été investigué grâce au Turbiscan MA2000, de la société Formulaction. Il s'agit d'un analyseur optique de suspensions concentrées qui permet d'identifier et de quantifier les phénomènes naissants d'instabilité, tels que la clarification, la sédimentation et l'agglomération/dispersion. La possibilité de travailler avec des suspensions concentrées permet de mieux prendre en compte l'influence des particules les unes par rapport aux autres.

II.5.1. Eléments de théorie

Le principe de cette technique est basé sur la diffusion multiple, détection des flux lumineux transmis et rétrodiffusés par la suspension en fonction de la position (hauteur) dans la colonne de sédimentation. Pour cela, l'appareil est composé d'une tête de détection, portée par un moteur pas-à-pas, qui balaie verticalement une cellule cylindrique en verre de dimension 16×125 mm dans laquelle est introduite l'échantillon à analyser.

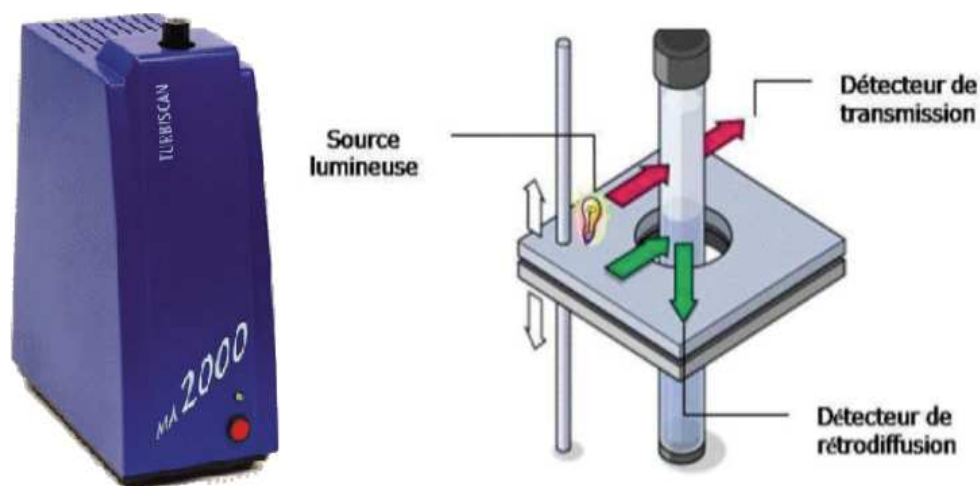


Figure II.6 : Principe de fonctionnement du Turbiscan MA2000 (source : Formulaction)

Les intensités alors détectées à 0° et 135° du faisceau incident d'une longueur d'onde de 850 nm, avec un pas de $40\mu\text{m}$. La relation entre l'intensité lumineuse rétrodiffusée et les propriétés de l'échantillon, comme la fraction volumique ou le diamètre moyen des particules, est représentée par l'équation :

$$\%RD \approx 1/\sqrt{\lambda^*}$$

$$\lambda^*(\Phi, d) = \frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s} \quad (\text{Équation II.3 et Équation II.4})$$

avec %RD l'intensité de lumière rétrodiffusée (%),
 λ^* le libre parcours moyen des photons,
 d le diamètre moyen des particules,
 Φ la fraction volumique,
 g le facteur de symétrie,
 Q_s l'efficacité d'extinction.

De la même façon, les équations suivantes présentent la relation entre ces mêmes paramètres mésostructuraux et l'intensité lumineuse transmise %T.

$$\%T \approx \exp(-r/\lambda)$$

$$\lambda = \frac{2d}{3\Phi Q_s} \quad (\text{Équation II.5, Équation II.6 et Equation II.7})$$

$$\lambda = \frac{\lambda^*}{1-g}$$

Les intensités des lumières détectées sont représentées sous forme de profils, un profil dit de transmission (intensité de la lumière transmise en fonction de la hauteur de la colonne) et un profil dit de rétrodiffusion (intensité de la lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur de la colonne) (Figure II.7). Chaque profil correspond à une mesure à un temps donné. Les profils obtenus seront décrits plus en détail ultérieurement (cf. chapitre IV). Pour une dispersion stable et homogène, par exemple, les profils montrent un niveau de transmission ou de rétrodiffusion uniforme et constant dans le temps sur l'ensemble de la hauteur de l'échantillon. Une instabilité physico-chimique de la dispersion (agglomération,...) ou une migration des particules (sédimentation) se traduisent par une variation spatiale ou temporelle du flux transmis ou rétrodiffusé.

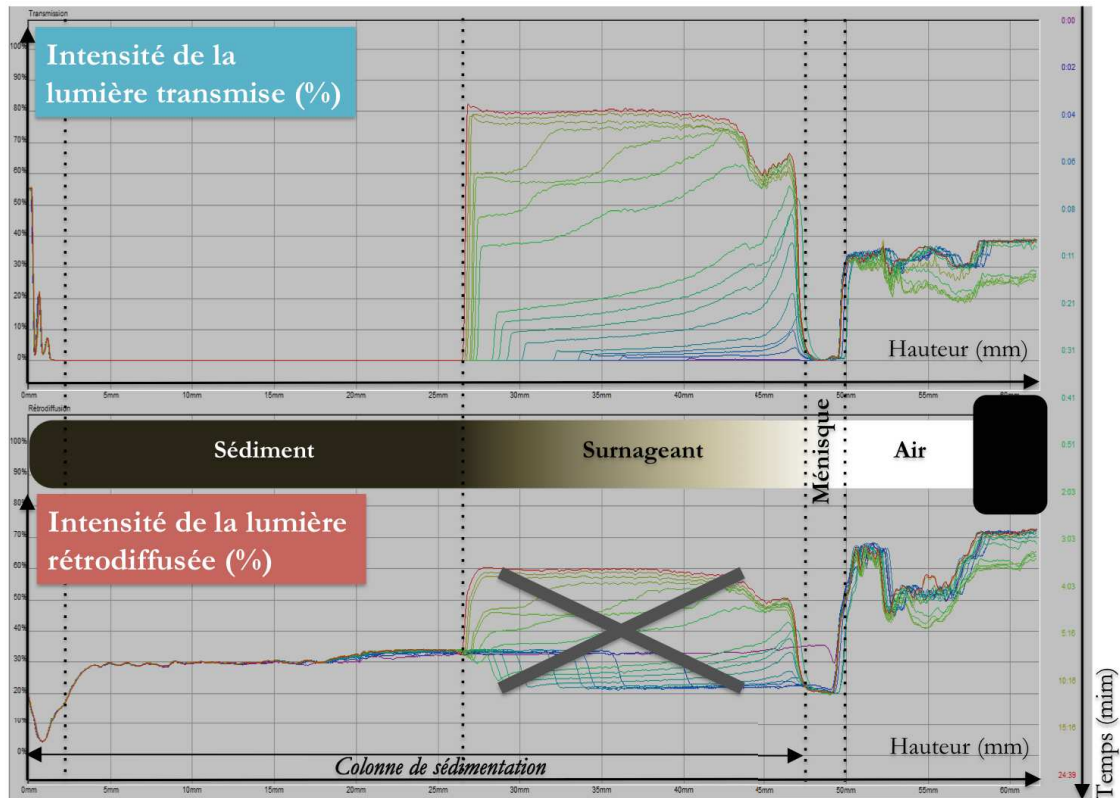


Figure II.7 : Evolution des profils de transmission et de rétrodiffusion pour une suspension concentrée

II.5.2. Méthodologie expérimentale

Les sédiments ont été mis en suspension, à des fractions volumiques spécifiques aux besoins de l'étude (dans l'eau déminéralisée ou l'eau de mer), sous agitation magnétique 15min. Un volume exact de 7mL de suspension est ensuite prélevé avec une micropipette, puis introduit dans la cellule d'analyse du Turbiscan MA2000. Les paramètres du balayage dépendent de l'échantillon, pour le sable de plage un scan est lancé automatiquement toutes les minutes, pour les autres échantillons un scan toutes les deux minutes sur les premières 30min.

Pour l'étude de la remise en suspension, nous avons utilisé un système constitué d'une pale (50mm environ de diamètre), mise en mouvement par un moteur rotatif, qui s'adapte à la cellule de mesure (Figure II.8).

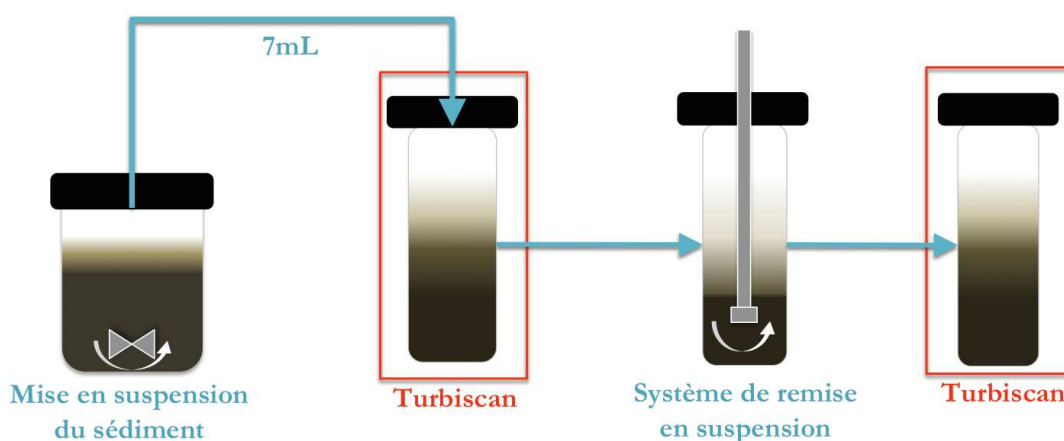


Figure II.8 : Schéma du protocole de mise et remise en suspension des sédiments

II.5.3. Représentativité des résultats

L'étude de la sédimentation et de la re-sédimentation des sédiments portuaires a été réalisée en laboratoire, dans les tubes d'analyses du Turbiscan. Les conditions hydrodynamiques (courant, matières en suspension,...) du port n'ont pas été prises en compte ici. Par ailleurs, les prises d'essais sont de l'ordre du gramme, étant donné les dimensions de l'appareillage disponible au laboratoire, pouvant introduire une moins bonne représentativité des résultats quant aux centaines de kilogrammes de sédiments dragués dans le cadre du projet.

Références

-A-

Akkanen J., Lyytikäinen M., Tuikka A., Kukkonen J.V.K. (2005) « Dissolved organic matter in pore water of freshwater sediments: Effects of separation procedure on quantity, quality and functionality » *Chemosphere* 60, 1608-1615.

-L-

Llewellyn P.L. (2003) « Applications of thermal analysis and calorimetry in adsorption and surface chemistry » *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2*, Pages 1–46

-R-

Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J. (2003) « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux » *Techniques de l'Ingénieur P1050*, 1-24.

Chapitre III : Caractérisation granulaire et physico-chimique des sédiments portuaires. Mise en évidence des phénomènes de dispersion et d'agglomération

Introduction

Quels que soient les travaux de recherches sur la thématique du dragage portuaire, ils requièrent une connaissance initiale, la plus exhaustive possible, du matériau étudié. Dans la littérature, nous avons pu relever de nombreuses études décrivant les caractéristiques chimiques, physico-chimiques et biologiques des sédiments marins. Ces études mettent en évidence la complexité des sédiments marins portuaires, d'une part à cause des nombreux et différents constituants (organique, minéral, particulaire, dissout, métallique, biologique) présents dans les sédiments, et d'autre part, à cause des interactions chimiques et physico-chimiques qui se produisent entre ces constituants. Cependant, très peu de travaux portent sur les caractéristiques granulaires des sédiments marins. Pourtant, ces aspects peuvent jouer un rôle important dans les interactions (agglomération, dispersion, sorption, désorption) mises en jeu dans les comportements tels que la re-sédimentation et les transferts de matière étudiés dans cette thèse. Les transferts de matière peuvent être dus aux phénomènes de sorption/désorption ou dissolution/précipitation, comme décrits dans la littérature, notamment dans le cas de mobilisation de polluants. Mais ces transferts de matière peuvent également être dus aux phénomènes d'agglomération/dispersion, qui sont moins investigués.

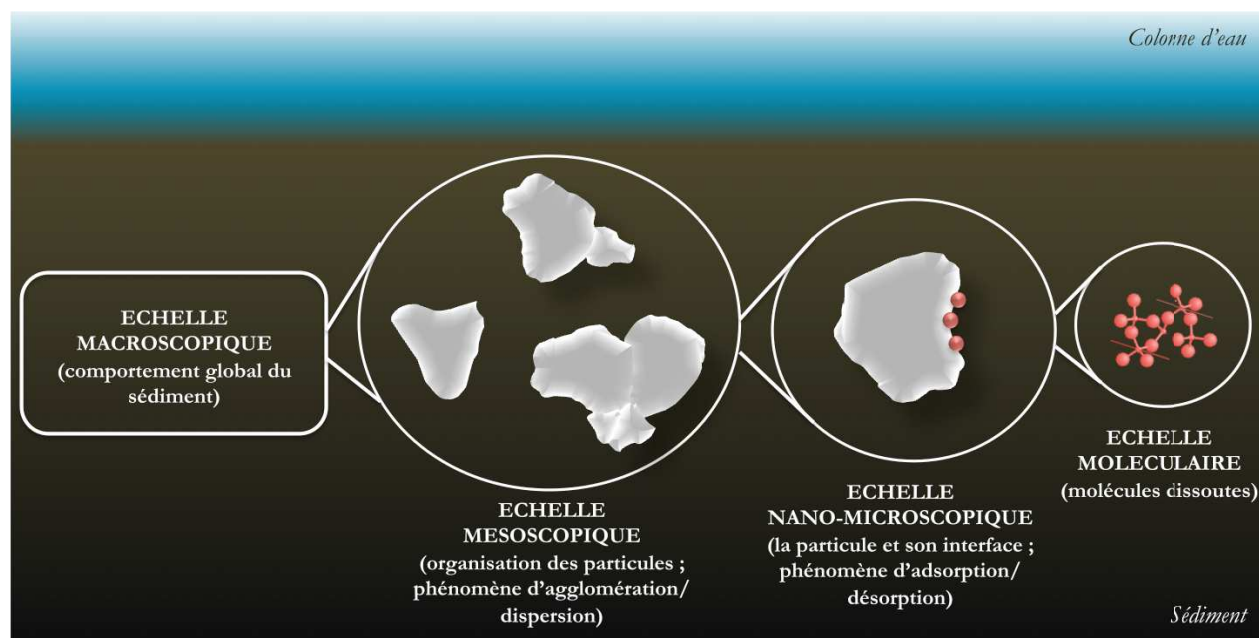


Figure III.1 : Schéma représentant les différentes échelles d'étude appréhendées dans l'ensemble des travaux de thèse

Ce chapitre de thèse vise à améliorer les connaissances déjà existantes sur les sédiments marins portuaires, notamment par une approche de caractérisation physico-chimique et morpho-

granulaire. Les échelles nano-microscopique (particules et interfaces) et mésoscopique (agglomérats) sont donc étudiées dans ce chapitre (Figure III.1).

Les sédiments de Port-Camargue ont été caractérisés en considérant dans un premier temps l'ensemble des populations granulaires, puis, dans un deuxième temps, différentes fractions granulométriques.

Dans la première partie, les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques ont été comparées entre les différents prélèvements de sédiments de Port-Camargue, et les phases solides, minérales et organiques, ont été identifiées par Diffraction de Rayons X (DRX) et microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX). Les études se sont ensuite portées plus en détail sur les caractéristiques granulaires des sédiments bruts obtenus. Pour cela, la granulométrie laser a été conjointement utilisée avec de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de haute résolution pour investiguer les paramètres de taille, de surface et d'interaction interparticulaire. La granulométrie laser a également permis de classer les sédiments étudiés, en les regroupant par catégorie, de façon plus rapide et plus facile à mettre en œuvre que les techniques conventionnelles. Le type de sédiment et les distributions granulométriques ont été ensuite mis en relation avec les observations microscopiques permettant d'identifier les populations particulières constituant les sédiments portuaires. Tous ces éléments ont conduit à observer et appréhender les phénomènes d'agglomération/agrégation et de dispersion.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à étudier les fractions granulométriques des sédiments. Les phénomènes observés dans la première partie ont requis l'optimisation de la méthode de dispersion des particules constituant les sédiments. Différentes méthodes de dispersion particulière sont comparées, mettant en évidence l'influence des forces concernées. Les fractions granulométriques ainsi séparées ont été étudiées, permettant les mises en relation entre propriétés physico-chimiques et granulaires.

III.1. Caractérisation du sédiment brut

III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques et identification des phases solides minérales

III.1.1.1. Propriétés physico-chimiques et minéralogiques

Les propriétés physico-chimiques (pH, densité et teneur en eau) et minéralogiques des sédiments bruts prélevés dans Port-Camargue ont été mesurées et sont présentées dans le Tableau III.1.

Le pH est une valeur importante, car il peut avoir un impact sur la nature de la phase minérale et sur les phénomènes de précipitation, d'agglomération ou de désorption. S'il est acide ($\text{pH} < 6$) ou basique ($\text{pH} > 7$), il peut par exemple faciliter la désorption du tributylétain (TBT) [EGGLETON et THOMAS, 2004]. Les sédiments étudiés ont tous un pH faiblement alcalin similaire, entre 8,2 et 8,4. Ces valeurs correspondent aux pH relevés au cours d'autres études en France [CAPILLA et al., 2006] et dans le monde [LOSSO et al., 2004].

Echantillon	pH	Densité	Teneur en eau (%)
1 (sable de plage)	/	2,67	31 ± 0
2 (Z1)	8,3	2,69	43 ± 2
3 (Z3)	8,3	2,69	33 ± 3
4 (Z4)	8,2	2,67	35 ± 5
5 (Z5)	8,4	2,68	57 ± 3

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des sédiments étudiés

La densité réelle des sédiments bruts (séchés à 40°C pendant 72h dans une étuve) a également été mesurée, montrant une densité relativement stable (2,67-2,69) entre les sédiments. Les spectres obtenus par Diffraction des Rayons X (DRX) sont eux aussi similaires, montrant de très nombreux pics (Figure III.2). Ils mettent cependant en évidence une légère différence entre la composition minéralogique du sable de plage (échantillon 1) et les autres sédiments, notamment par l'absence de pics tels le mica et la chlorite. Globalement, tous les sédiments contiennent les mêmes composés : quartz (SiO_2), calcite (CaCO_3) et des silico-aluminates. La granulométrie

n'étant pas identique pour chaque sédiment, la DRX donne essentiellement des résultats d'ordre qualitatif, les hauteurs des pics ne sont pas comparées ici.

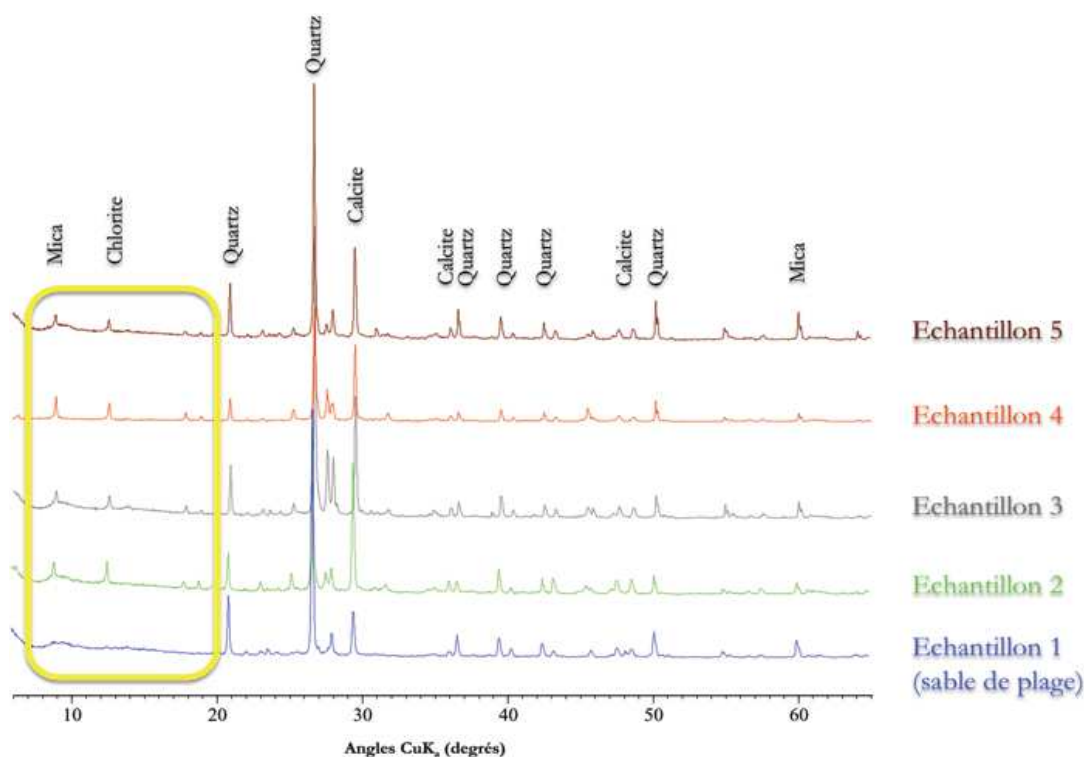


Figure III.2 : Composition minéralogique des sédiments étudiés obtenue par DRX

La densité réelle des minéraux identifiés est présentée dans le Tableau III.2, et correspond aux densités relevées pour les sédiments de Port-Camargue.

Minéral	Densité	Densité des sédiments de Port-Camargue
quartz	2,65	2,67-2,69
calcite	2,72-2,94	
mica	2,70-3,30	
chlorite	2,60-3,30	

Tableau III.2 : Densité des minéraux [Handbook of Chemistry and Physics, 2006-2007]

Dans la littérature, le quartz, la calcite et les feldspaths (silicates d'aluminium, de calcium, de potassium ou de sodium) sont très largement rencontrés dans les sédiments marins [HEAP et SBAFFI, 2008 ; HUANG et al., 2008 ; CAROL et al., 2012]. Concernant la Méditerranée, et plus particulièrement le Golf du Lion, Roussiez et al. (2006) expliquent la teneur importante en carbonates dans les sédiments du Golf du Lion par l'apport des fleuves Rhône et Petit Rhône, Port-Camargue étant situé à proximité de l'estuaire de ce dernier.

Les teneurs en eau des sédiments bruts ont également été déterminées. Les échantillons 1 (sable de plage) et 3 ont une teneur en eau relativement faible ($31\% \pm 0$ et $33\% \pm 3$). L'échantillon 4, bien qu'ayant un écart type un peu plus élevé dû à la prise d'échantillon, a une valeur moyenne semblable ($35\% \pm 5$) à ces deux échantillons. Les échantillons 2 et 5 ont quant à eux des teneurs en eau plus importante, soit respectivement $43\% \pm 2$ et $57\% \pm 3$, montrant une capacité des particules à piéger l'eau plus importante. Une teneur en eau importante peut donc être un premier signe quant à l'état cohésif, voire aggloméré des particules, lié à une dimension plus faible de ces dernières.

III.1.1.2. Identification des phases minérales

Après la détermination des caractéristiques physico-chimiques (densité, pH et teneur en eau) et minéralogiques des sédiments bruts, une cartographie chimique élémentaire a été réalisée sur une surface polie d'échantillon de $0,36\text{mm}^2$ (4000 grains/cm^2) (Figure III.3). Cette cartographie est effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), couplée à de la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX), permettant ainsi d'évaluer la composition des particules de sédiment par une approche granulaire.

Les éléments les plus présents sont le calcium (Ca), le silicium (Si) et l'oxygène (O) (caractéristique du quartz SiO_2 et de la calcite CaCO_3 par exemple), observés sur la ligne A de la Figure III.3. Pour l'échantillon 2, dans la zone observée, il semble que la présence de calcium soit plus importante que le silicium. Par ailleurs, les éléments ne sont pas reliés à la taille des particules ou des fragments, les particules pouvant être polyphasiques. On trouve également des traces d'aluminium, surtout dans les échantillons 2, 3 et 5, et des traces de potassium dans les échantillons 2, 4 et 5. Ces deux éléments (ligne B) sont souvent combinés aux éléments Si et O, révélant la présence d'argile, de type silicate d'aluminium et de potassium (comme par exemple les micas identifiés par DRX précédemment). Les échantillons 2 et 3 montrent également quelques traces de magnésium (Mg), et l'échantillon 4 montre des traces de magnésium (Mg) et de fer (Fe). Ces éléments ne semblent pas correspondre aux éléments Si et Al observés précédemment, on ne peut donc pas confirmer ici la présence de chlorite (aluminosilicates de fer ou de magnésium), comme cela a été observé par DRX précédemment. Cependant, il doit être pris en compte que la zone d'étude ($0,36\text{mm}^2$) étant restreinte, elle n'est pas parfaitement représentative de l'ensemble du sédiment. La cartographie chimique apporte également certaines indications quant aux caractéristiques granulaires des sédiments. Dans la zone étudiée ($0,36\text{ mm}^2$), l'échantillon 2

présente plus de particules, et de plus petites tailles, que les autres sédiments. L'échantillon 4, dans le coin inférieur droit, montre un assemblage d'éléments agglomérés et/ou agrégés avec des vides interparticulaires.

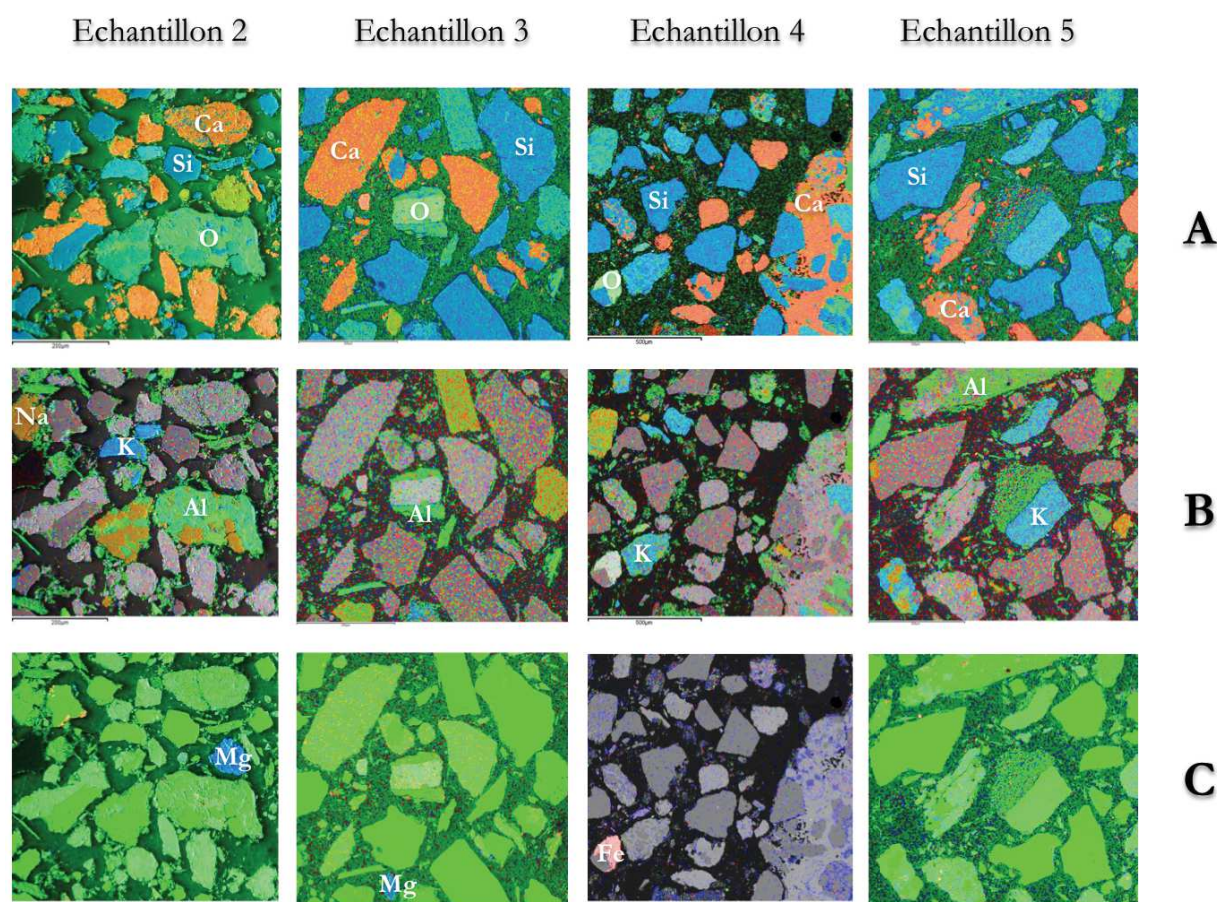


Figure III.3 : Cartographie chimique élémentaire EDX (A : Si-O-Ca ; B : Al-K-Na ; C : Mg-Fe)

Pour conclure, les sédiments étudiés possèdent des caractéristiques physico-chimiques (pH, densité) et une composition minéralogique similaires (quartz, calcite et silicates d'aluminium et de potassium). A ce stade, seule une caractéristique les différencie, leur teneur en eau, paramètre lié aux caractéristiques granulaires et pouvant indiquer un état d'agglomération des particules.

III.1.2. Caractéristiques granulaires

Deux des principales caractéristiques des solides divisés sont la taille et la surface spécifique, paramètres pouvant influencer les phénomènes interparticulaires tels que l'agglomération et la dispersion et également les phénomènes de sorption [BAUMARD et al., 1998 ; THIMESSEN et KEIL, 1998 ; BOUTIN, 2000 ; DE LUCA et al., 2004 ; GALANOPOULOU et al., 2005 ; LEE et al., 2006 ; HUANG et al., 2008 ; HUNTINGFORD et al., 2011 ; CAROL et al., 2012 ;

MAMINDY-PAJANY et al., 2013]. Pourtant, la littérature révèle peu d'études de caractérisation des sédiments marins par une approche morpho-granulaire. Concernant la détermination des distributions granulométriques, les sédiments ont, dans un premier temps, été analysés à la fois dans de l'eau de mer et de l'eau déminéralisée afin d'évaluer l'influence du milieu porteur (Figure III.4). Aucune différence n'ayant été observée, et les courbes étant identiques, toutes les distributions granulométriques ont ensuite été mesurées dans de l'eau déminéralisée.

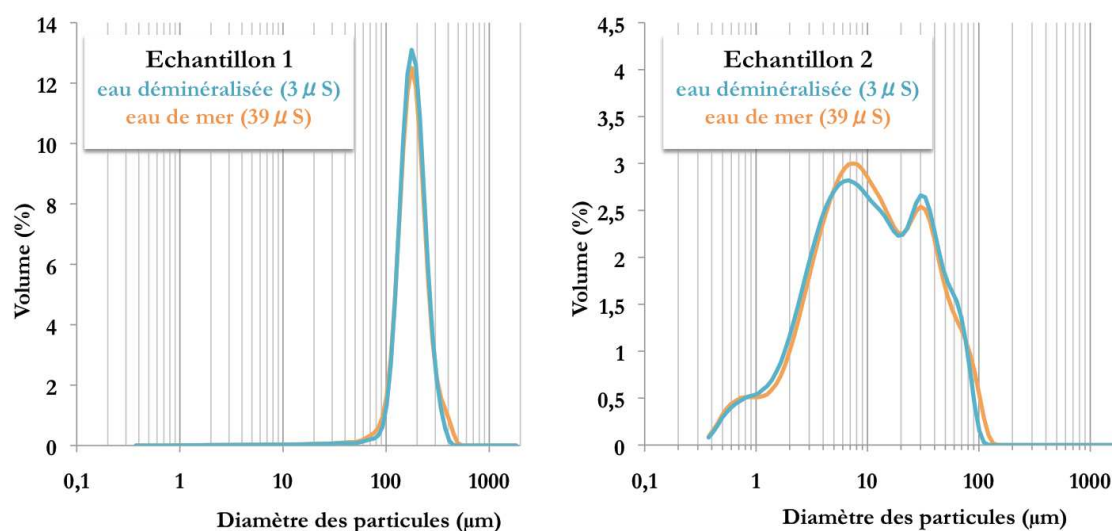


Figure III.4 : Impact du milieu porteur sur la distribution granulométrique des échantillons 1 et 2

III.1.2.1. Distributions granulométriques des sédiments

Les distributions granulométriques des sédiments bruts sont présentées dans la Figure III.5. Le sable de plage (courbe noire) permet d'identifier la fraction sableuse, monodisperse, avec un mode à 200 μm . L'échantillon 3 (courbe orange) a lui aussi les caractéristiques de la fraction sableuse. Les trois autres échantillons sont polydisperses, avec un étalement granulaire qui s'étend des dimensions submicroniques aux centaines de microns : 0,1 μm à 300 μm pour l'échantillon 2 (courbe rose) et 1 μm à 600 μm pour les échantillons 4 (courbe bleue) et 5 (courbe verte). L'échantillon 2 présente un mode principal à 8-9 μm , alors que les échantillons 4 et 5 contiennent à la fois ce mode, qui correspond à la fraction vaseuse que nous étudierons plus particulièrement dans ces travaux, et celui de la fraction sableuse à 200 μm .

Au vu de ces résultats, deux fractions peuvent donc être identifiées : la fraction sableuse et la fraction vaseuse, avec un diamètre de séparation d'environ 80 μm . L'échantillon 2 a donc une fraction vaseuse importante, contrairement aux échantillons 1 (sable de plage) et 3 qui ont une fraction principale de nature sableuse. Les échantillons 4 et 5 présentent les deux fractions.

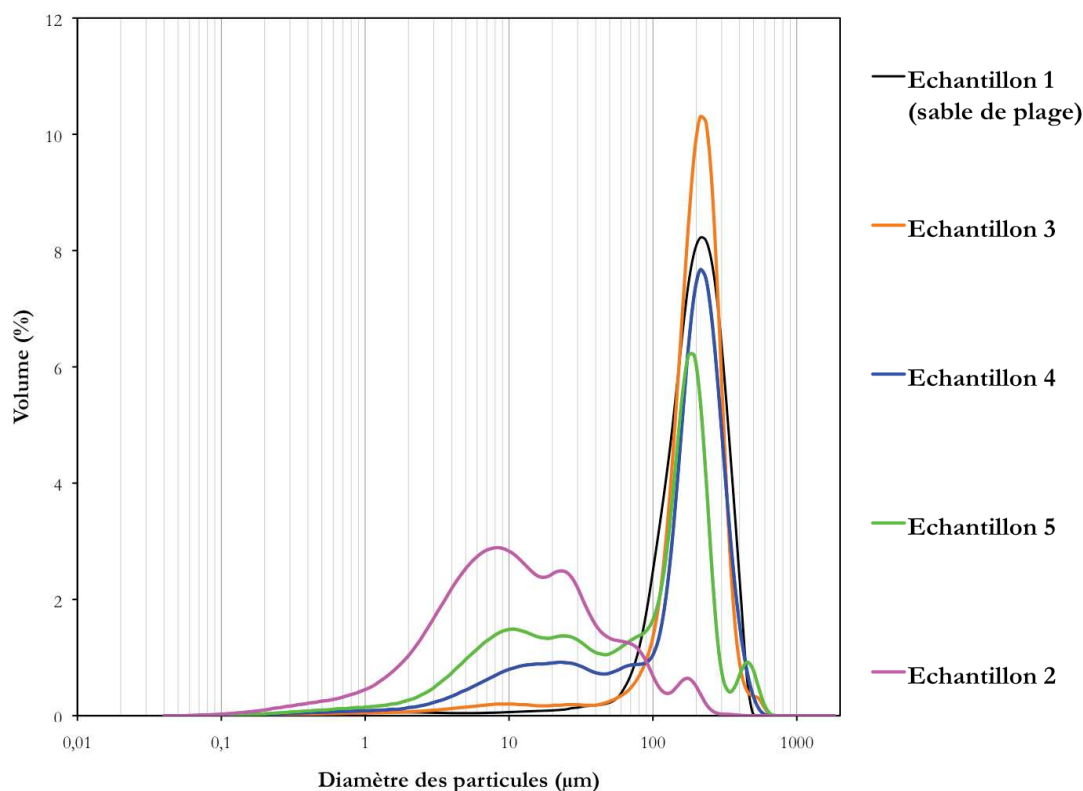


Figure III.5 : Distributions granulométriques des sédiments étudiés

Pour les études dans le cadre de la thèse, nous disposons ainsi de trois catégories d'échantillons : les sableux, les sableux-vaseux et les vaseux. Ces échantillons seront classifiés de manière plus précise dans le point III.1.3.

III.1.2.2. Surfaces spécifiques

Pour compléter ces premiers résultats, la surface spécifique BET (par adsorption d'azote) des sédiments bruts a été déterminée, et comparée à la surface spécifique (appelée aussi aire massique) obtenue par calcul à partir des distributions granulométriques (Tableau III.3). La surface spécifique BET est déterminée sur les sédiments séchés à l'étuve (40°C), alors que l'aire massique est déterminée sur des suspensions très diluées (<1%). Les sédiments bruts étudiés présentent des surfaces spécifiques BET de $0,6\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (échantillon 1-sable de plage) à $4,8\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (échantillon 2), et des surfaces spécifiques obtenues par granulométrie laser de $0,04\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (échantillon 1-sable de plage) à $1,7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (échantillon 2).

Les deux méthodes (BET et granulométrie laser) ne donnent pas les mêmes surfaces spécifiques. Si les valeurs avaient été similaires, les particules seraient parfaitement sphériques et lisses en

surface. Mais ici, la différence indique que la forme et la surface des particules sont plus complexes, soit du fait de la rugosité de surface, soit du fait d'un état aggloméré, ce qui paraît plus probable dans ce cas étant donné les observations microscopiques réalisées dans le point III.1.4 (Figure III.8).

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface spécifique par granulométrie laser (m ² /g) (répétabilité sur 2 courbes granulométriques)	Rapport A _{vase} /A _{sable}
1 (sable de plage)	0,6	0,04 ± 0,00	0,1
2 (Z1)	4,8	1,7 ± 0,2	13,4
3 (Z3)	2,0	0,3 ± 0,0	0,1
4 (Z4)	3,0	0,7 ± 0,1	0,4
5 (Z5)	3,5	1,3 ± 0,1	0,9

Tableau III.3 : Surfaces spécifiques des sédiments bruts mesurées par les techniques BET et granulométrie laser

Les deux méthodes fournissent cependant la même tendance : une relation linéaire entre la surface spécifique et le rapport entre la fraction vaseuse (<80µm) et la fraction sableuse (>80µm) pour un rapport A_{vase}/A_{sable} < 1 (Figure III.6), où la vase influence beaucoup la surface spécifique. Pour un rapport A_{vase}/A_{sable} > 1, la vase semble avoir moins d'influence et on observe un plateau.

En plus de la teneur en eau, la surface spécifique et la distribution granulométrique des sédiments sont deux paramètres qui différencient les sédiments de Port-Camargue, différences étant dans tous les cas liées à la proportion d'éléments fins. De ce fait, il existe une corrélation entre la surface spécifique et la granulométrie, mais également entre la surface spécifique et la teneur en eau. En effet, les échantillons 2 et 5 ont à la fois les surfaces spécifiques les plus élevées, et les teneurs en eau les plus importantes.

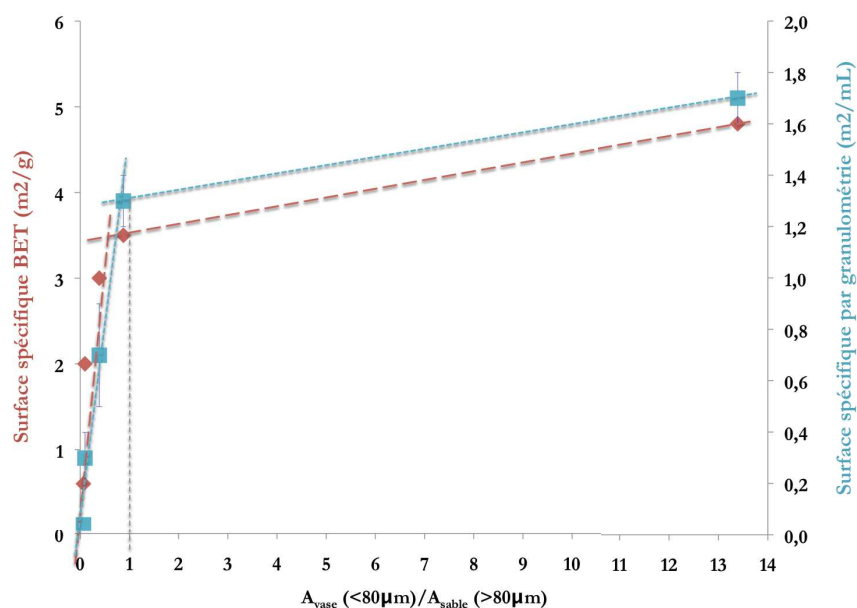


Figure III.6 : Corrélation entre les surfaces spécifiques et le ratio $A_{\text{vase}} (<80\mu\text{m}) / A_{\text{sable}} (>80\mu\text{m})$

III.1.3. Classification des sédiments

La granulométrie laser est une méthode qui, en plus de déterminer les distributions granulométriques des sédiments, permet d'appréhender de nombreux aspects granulaires. Par exemple, nous venons de voir qu'elle permettait d'évaluer la surface spécifique et qu'en comparaison à la méthode BET, elle donnait des indications quant à la présence de phénomènes d'agglomération.

Nous avons cherché à classer les sédiments en fonction des premiers résultats obtenus. Pour cela, nous avons choisi la représentation en triangle, selon la texture et la granulométrie des sédiments, connue sous le terme d'Abaque de Taylor en France [BOUTIN, 2000], ou plus généralement le triangle de classification des sols selon l'USDA (United States Department of Agriculture) [OWENS et RUTLEDGE, 2005] (cf. chapitre bibliographique partie I.2.1.2). Sur ce triangle, sont reportées les proportions d'argile, de limon et de sable contenues dans le sédiment, permettant ainsi d'accéder à un classement universel. Dans la littérature, cette classification nécessite généralement un protocole assez long pour la préparation de l'échantillon, voire l'utilisation d'agent chimique. Une des méthodes classiquement rencontrées consiste à mélanger l'échantillon avec un agent dispersif dans un contenant cylindrique. La densité du mélange est mesurée à l'aide d'un hydromètre, à divers intervalles de temps au cours de la sédimentation des particules. Par calcul, il est ensuite possible de remonter aux pourcentages volumiques

[ROMANO et SANTINI, 1997]. La méthode de la pipette, pour les particules de dimensions inférieures à $63\mu\text{m}$, basée elle aussi sur la différence de vitesse de sédimentation entre les particules de tailles différentes, a également été rencontrée [BANAT et al., 2005], de même que des protocoles moins normalisés mais tout de même basés sur la vitesse de sédimentation des particules (en faisant l'hypothèse de particules sphériques) avec ajout d'agent dispersant [LUO et al., 2011]. Dans notre cas, les premiers résultats mettent en évidence des particules de morphologie complexe (sinon, les surfaces spécifiques obtenues par granulométrie laser coïncideraient avec celles obtenues par la méthode BET), vis-à-vis de leur état d'agglomération ou de leur surface (rugueuse). Les méthodes de classification rencontrées précédemment pourraient donc induire des erreurs quant au calcul des vitesses de sédimentation des particules. Par ailleurs, les protocoles sont généralement longs à mettre en œuvre.

Pour déterminer la proportion en sable, argile et limon contenue dans les sédiments bruts, nous avons donc choisi d'utiliser les distributions granulométriques obtenues précédemment. Les aires sous les distributions granulométriques correspondant aux fractions suivantes : $>80\mu\text{m}$ pour le sable, 2 à $80\mu\text{m}$ pour le limon et $<2\mu\text{m}$ pour l'argile, ont été déterminées. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.4, puis reportés dans le triangle de classification (Figure III.7). Dans un premier temps, nous avons volontairement négligé les phénomènes d'agglomération qui peuvent influencer ces valeurs. Les résultats montrent donc que les sédiments de Port-Camargue contiennent principalement du sable et du limon (qui correspond pour l'essentiel à la fraction vaseuse déterminée dans le point III.1.2.1), mais peu d'argile. Les échantillons 1 et 3 sont classés comme du sable, les échantillons 4 et 5 du sable limoneux et l'échantillon 2 du limon. Selon les paramètres de taille, pour les cinq sédiments étudiés, on a retrouvé les trois types de sédiment définis précédemment: les sables, les sables limoneux et les limons.

Echantillon	% Sable $> 80\mu\text{m}$	% Limon 2- $80\mu\text{m}$	% Argile $< 2\mu\text{m}$	Classification USDA	Classification (%limon)
1 (sable de plage)	93,6	5,6	0,4	Sable	S6
2 (Z1)	6,9	83,6	9,4	Limon	L84
3 (Z3)	91,2	7,7	1,0	Sable	S8
4 (Z4)	72,1	26,0	1,9	Sable limoneux	SL26
5 (Z5)	53,3	43,7	3,0	Sable limoneux	SL44

Tableau III.4 : Classification des sédiments bruts

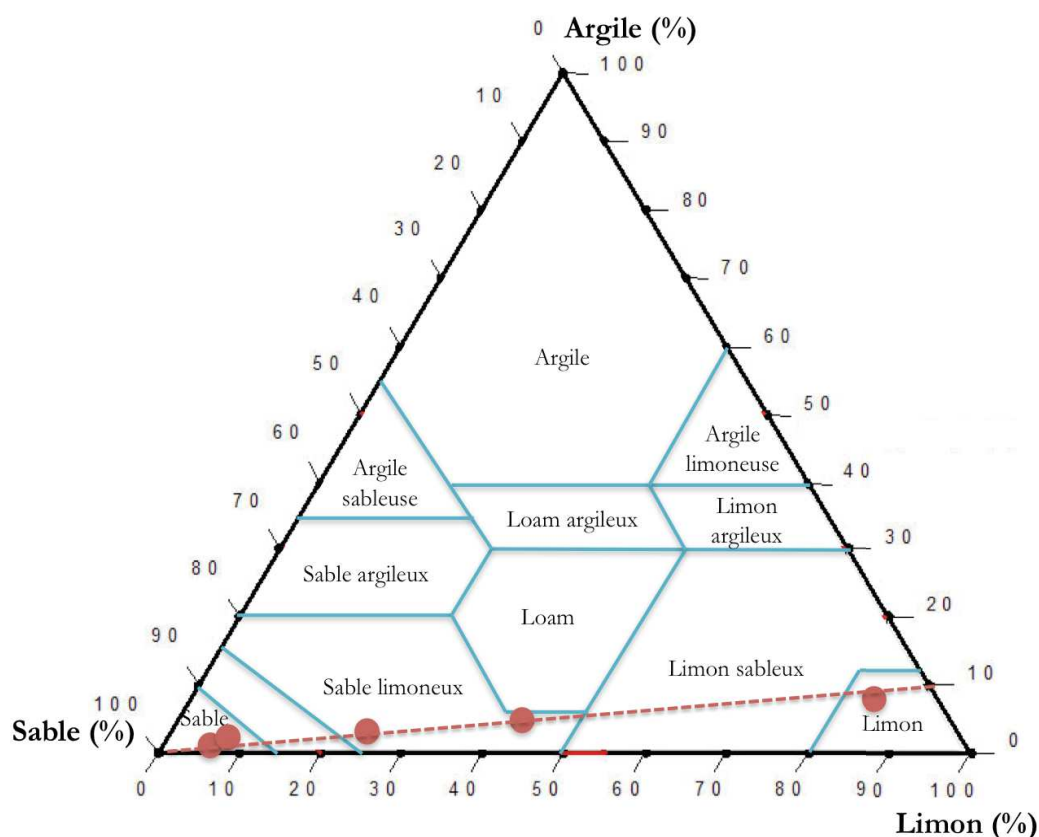


Figure III.7 : Classification des sédiments marins (de gauche à droite, échantillons : 1 - 3 - 4 - 5 - 2) selon le triangle de classification des sols USDA [OWENS et RUTLEDGE, 2005]

Nous avons établi une classification plus précise à partir du triangle. On peut noter que l'ensemble des sédiments étudiés est relié par une droite (Figure III.7), qui dépend essentiellement de la composition en sable et en limon. Etant donné que les travaux portent principalement sur les sédiments vaseux, les échantillons prélevés dans le port ont été classés selon la classification USDA, mais aussi selon leur composition en limon (%), ainsi on obtient S6 pour le sable composé à 6% en limon. Ces nouvelles classifications sont présentées dans le Tableau III.4.

La granulométrie laser s'avère donc être une technique très complète et facile à mettre en œuvre pour appréhender les caractéristiques granulaires des sédiments marins et leur classification. Cependant, la technique, telle qu'elle a été employée ici, ne s'affranchit pas complètement des phénomènes d'agglomération qui doivent être pris en considération. Nous reviendrons sur ces aspects ultérieurement dans le point III.2.

III.1.4. Identification des populations particulières

En plus des paramètres de tailles et de surfaces, les caractéristiques granulaires concernent également l'identification des différentes populations particulières ainsi que leur morphologie. Pour cela, une analyse comparée entre la granulométrie laser et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été réalisée. Les sédiments ont tout d'abord été observés à un faible grossissement (x39 à x150), afin de les examiner dans leur globalité (Figure III.8). Les micrographies ci-dessous sont classées en fonction de la classification réalisée précédemment : les sables (S6 et S8), les sables limoneux (SL26 et SL44) et le limon (L84).

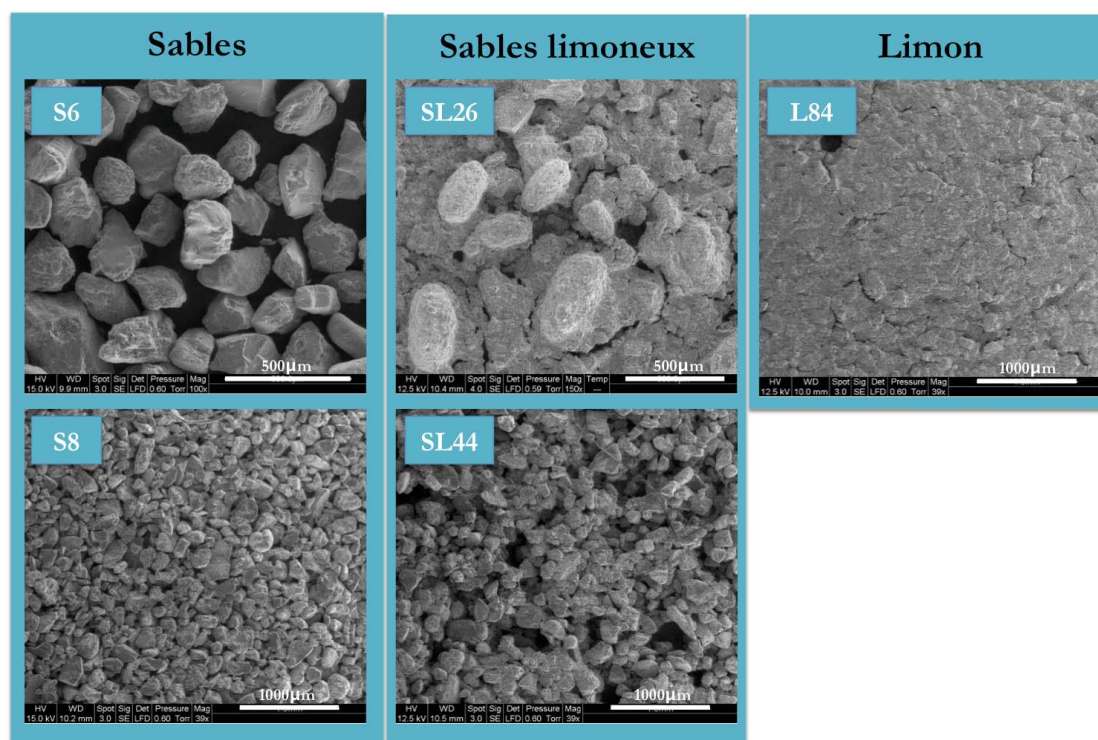


Figure III.8 : Observation microscopique des sédiments à faible grossissement (x39 pour les échantillons L84 S8 et SL44, x100 pour l'échantillon S8 et x150 pour l'échantillon SL26)

Les trois catégories de sédiment présentent effectivement des aspects différents. Concernant les sédiments S6 et S8, les micrographies montrent des particules de même taille (en accord avec les distributions granulométriques observées précédemment), de surface « propre » et aux contours nets, en somme les particules sont bien définies. Pour SL26 et SL44, les particules sont nettement moins bien définies, avec une surface « émoussée » comme si elles étaient recouvertes de plus petites particules. On retrouve des particules de même taille que dans la catégorie des sables, mais aussi des particules plus petites. Concernant le L84, les particules sont encore moins bien définies que pour les sables limoneux, il semble également qu'il y ait moins de particules au-delà de la centaine de microns.

Dans chaque sédiment, une identification exhaustive des populations particulières a été réalisée (Figure III.9) à partir des observations microscopiques. La figure suivante associe les micrographies des différentes populations particulières observées par MEB aux distributions granulométriques des sédiments. Les sédiments étudiés sont tous constitués, en majorité, par de nombreuses particules, présentant un fort étalement granulométrique (0,04 à 600 μ m), de formes modulaires anguleuses (micrographies A et C) ou fragmentées (micrographie B). Dans le cas des sables (S6 et S8), ces particules ont généralement une surface lisse ou rugueuse. En revanche, dans le cas des sables limoneux (SL26 et SL44) et du limon (L84), les particules de quelques dizaines à quelques centaines de microns sont recouvertes par de très nombreuses particules submicroniques et microniques (0,1 à 10 μ m) (micrographie C) et semblent agglomérées ou agrégées. Des particules organiques (micrographie I) ont été très rarement observées, ce qui permet d'affirmer que les particules constituant les sédiments sont très majoritairement de nature minérale. Ponctuellement, les observations microscopiques ont également révélé la présence de diatomées poreuses, de 4 à 50 μ m de largeur (micrographie E), des cristaux de sels (NaCl - micrographie D), de particulières aciculaires (micrographie H) et de particules hexagonales de 0,9 à 1,5 μ m de largeur (micrographie F) formant des structures sphériques (micrographie G).

La microanalyse par Energie dispersive des rayons X (EDX) a permis d'identifier aisément les particules hexagonales, composées de soufre (S) et de fer (Fe), elles forment ce que l'on nomme communément les pyrites framboïdales. Ces structures sphériques sont obtenues par réaction du sulfure d'hydrogène avec les ions ferreux, et sont une caractéristique des sédiments marins anoxiques (dépourvus d'oxygène) [WILKIN et BARNES, 1997 ; CHOU, 2012]. De même, certaines particules aciculaires ont été analysées. Elles sont généralement observées dans la fraction vaseuse et sont composées de métaux lourds comme le zinc (Zn) et le titane (Ti).

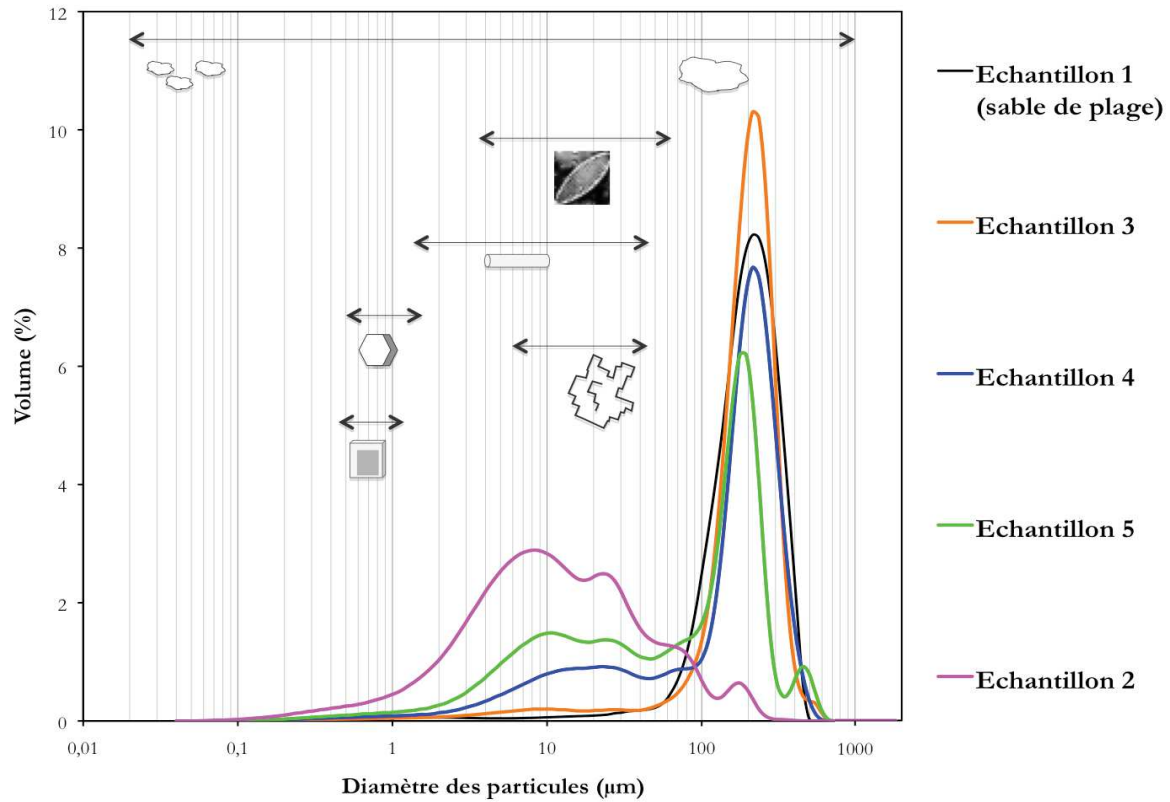


Figure III.9 : Identification des populations particulières (granulométrie laser et MEB)

En conclusion, les sédiments étudiés constituent une population particulière riche et variée, notamment dans la fraction vaseuse, donc plus particulièrement dans le cas des sables limoneux (SL26 et SL44) et du limon (L84). Les observations microscopiques ont mis en évidence l'importance de la phase minérale par rapport à la phase organique particulière qui semble très mineure. Par ailleurs, les résultats révèlent également le comportement cohésif des particules, pouvant être de l'agrégation ou de l'agglomération. Les phénomènes d'agglomération peuvent influencer le comportement global des sédiments [STUMM, 1993 ; SIGG et al., 2000 ; GRABOWSKI et al., 2011], et ainsi impacter de nombreux résultats concernant, par exemple, la caractérisation des fractions granulométriques, la mobilisation de la pollution et le comportement à la re-sédimentation des particules.

III.1.5. Etudes des phénomènes de dispersion et d'agglomération

Au cours des études de caractérisation physico-chimique, minéralogique et granulaire des sédiments de Port-Camargue, les particules ont montré un comportement cohésif, notamment entre les fractions (sub)micronique et les fractions $>10\mu\text{m}$. Les phénomènes d'agglomération et de dispersion pouvant influencer le comportement global des sédiments, ainsi que les résultats de certaines analyses réalisées sur les fractions granulaires, ils doivent donc être mieux appréhendés. Ainsi, la granulométrie laser, la microscopie électronique à balayage et la détermination du potentiel zêta ont permis d'observer l'état d'agglomération et d'évaluer les forces interparticulaires mises en jeu.

III.1.5.1. Observations des agglomérats et/ou des agrégats

Pour observer l'état d'agglomération et/ou d'agrégation des particules, un protocole spécifique a été mis en place (cf. II.4.1.) afin d'identifier les agglomérats et agrégats, liés respectivement par des forces physiques et chimiques. Toutes les micrographies montrent que les particules microniques et supracolloïdales tendent soit à s'agglomérer ou s'agréger entre elles pour former des éléments également supracolloïdaux ($>10\mu\text{m}$) (Figure III.10, micrographies B et C et schéma 2), soit les particules microniques et submicroniques ($0,1-10\mu\text{m}$) s'agglomèrent ou s'agrègent sur des particules supracolloïdales (Figure III.10, micrographie A et schéma 1). Deux types d'agglomérats/agrégats sont donc observés, ils sont représentés sur la Figure III.10 par les chiffres 1 et 2. Il est cependant difficile de différencier l'agglomération de l'agrégation.

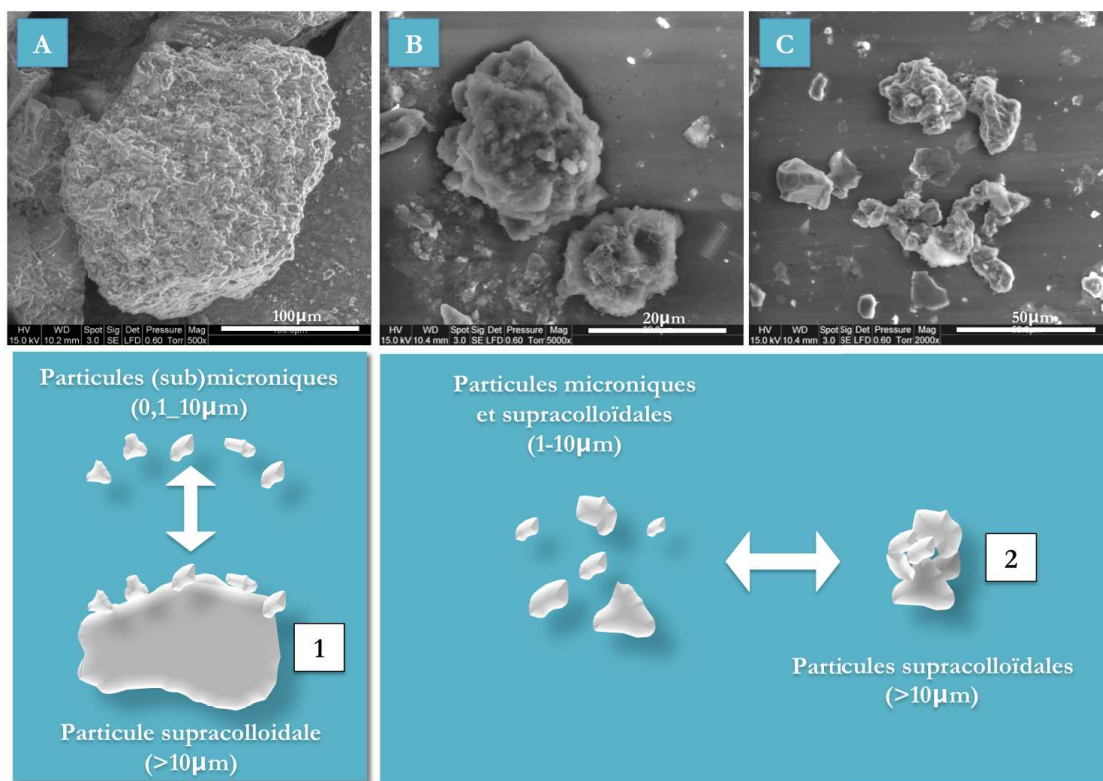


Figure III.10 : Description des agglomérats/agrégats observés au MEB

III.1.5.2. Etude des interactions interparticulaires

Pour comprendre les interactions interparticulaires mises en jeu, et ainsi tenter de différencier l'agglomération de l'agrégation, une étude a été réalisée en combinant la granulométrie laser aux ultra-sons (US). En effet, les ultra-sons peuvent rompre les liaisons entre les particules agglomérées, modifiant ainsi la distribution granulométrique. Les ultra-sons sont associés à l'analyse granulométrique, et sont appliqués avant la mesure, c'est-à-dire lorsque le sédiment est en suspension dans le liquide porteur (eau déminéralisée). Différentes durées (30 secondes à 30 minutes) et puissances (1 à 8) ont été testées. A partir de 10 min, les distributions granulométriques n'évoluent plus, et la puissance n'a pas d'influence. Pour évaluer l'influence des ultra-sons sur la dispersion des particules, deux distributions granulométriques ont été comparées : la distribution granulométrique du sédiment brut sans US et la distribution granulométrique du même sédiment (sur la même prise d'essai donc) après 10 min d'ultra-sons.

Pour comparer les deux distributions, les aires sous celles-ci ont été déterminées pour chaque fraction granulométrique utilisée dans la classification des sédiments (cf. III.1.3). L'écart-type entre les aires avant et après US est exprimé en pourcentage massique ; cette variation est présentée dans le Tableau III.5. Ainsi, dans le cas du sédiment L84, les US ont augmenté de 0,6%

le pourcentage massique de la fraction argileuse $<2\mu\text{m}$ et de 1,9% la fraction sableuse $>80\mu\text{m}$. En revanche, ils ont diminué la fraction intermédiaire ($2-80\mu\text{m}$) de 2,6%. En tenant compte de ces variations, le sédiment limoneux que l'on avait classifié L84 (L pour Limon selon le classement USDA et 84 pour le pourcentage massique de la fraction $2-80\mu\text{m}$) deviendrait L81 (les US n'impactent pas ici le classement USDA mais le pourcentage massique de la fraction $2-80\mu\text{m}$).

Echantillon initial	Classement selon granulométrie laser	Fraction granulométrique	Variation (%)	Classement après US selon granulométrie laser
1	S6	$< 2 \mu\text{m}$	+0,5	S8
		$2-80 \mu\text{m}$	+1,8	
		$> 80 \mu\text{m}$	-2,4	
2	L84	$< 2 \mu\text{m}$	+0,6	L81
		$2-80 \mu\text{m}$	-2,6	
		$> 80 \mu\text{m}$	+1,9	
3	S8	$< 2 \mu\text{m}$	+1,8	S16
		$2-80 \mu\text{m}$	+8,6	
		$> 80 \mu\text{m}$	-10,3	
4	SL26	$< 2 \mu\text{m}$	+4,7	SL23
		$2-80 \mu\text{m}$	-3,4	
		$> 80 \mu\text{m}$	-1,3	
5	SL44	$< 2 \mu\text{m}$	+2,2	SL47
		$2-80 \mu\text{m}$	+3,0	
		$> 80 \mu\text{m}$	-5,3	

Tableau III.5 : Influence des US sur les distributions granulométriques des sédiments

Dans tous les cas, les US n'impactent pas le classement USDA, mais uniquement le pourcentage massique de la fraction limoneuse (classification après US présentée dans le Tableau III.5). Par souci de clarté et d'homogénéité dans la nomination des sédiments étudiés, nous garderons la première classification dans la suite du manuscrit. Dans l'ensemble, les US tendent à augmenter légèrement la fraction argileuse ($<2\mu\text{m}$), de +0,6% pour le limon (L84) à +4,7% pour l'échantillon SL26, à l'inverse de la fraction sableuse ($>80\mu\text{m}$) (sauf pour l'échantillon L84 où c'est la fraction granulométrique intermédiaire qui varie négativement). Les US semblent avoir un effet plus important sur le sable avec une variation totale de 10,3%, alors que pour les sédiments L84, SL26 et SL44 les variations totales sont de 2,6% à 5,3%. Or, les observations microscopiques montraient davantage de particules agglomérées/agrégées dans ces deux dernières catégories, ce qui laisse penser que, dans le cas des sables limoneux et du limon, il s'agisse de particules agrégées ou alors très fortement agglomérées, auquel cas les US ne fournissent pas l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons physiques. Par ailleurs, les variations observées ici ne sont pas suffisantes pour reclasser les sédiments. En effet, en tenant compte des nouvelles données, le classement selon l'USDA reste inchangé.

Pour compléter ces conclusions vis-à-vis des types d'agglomérat concernés, nous avons réalisé le même calcul pour déterminer l'influence des US sur les fractions submicroniques ($<1\mu\text{m}$), microniques ($1-10\mu\text{m}$) et supracolloïdes ($>10\mu\text{m}$) (Tableau III.6). Dans tous les cas, on perd des éléments supracolloïdaux ($>10\mu\text{m}$) au profit des éléments submicroniques et microniques, ce qui coïncide avec les résultats précédents (US qui tendent à disperser les agglomérats de type 1 et 2 identifiés dans la Figure III.10, tous de taille supracolloïdale). Dans le cas du sédiment L84, les US favorise clairement la dispersion de particules submicroniques, à l'inverse des autres sédiments où les US favorisent plutôt la dispersion de particules microniques. Les particules submicroniques, comme nous l'avons vu précédemment, ont tendance à former des agglomérats de type 1 exclusivement, coïncidant avec le cas du sédiment L84. En revanche, les particules submicroniques participent à la fois à la formation des agglomérats 1 et 2, il est donc plus difficile de déterminer le type d'agglomération pour les sédiments S8, S6, SL26 et SL44.

Classement selon granulométrie laser	Fraction granulométrique	Variation (%)	Gain en particules submicroniques ($<1\mu\text{m}$) (%)	Gain en particules microniques ($1-10\mu\text{m}$) (%)
S6	$< 1 \mu\text{m}$	+0,2	15	85
	$1-10 \mu\text{m}$	+1,1		
	$> 10 \mu\text{m}$	- 1,3		
L84	$< 1 \mu\text{m}$	+0,3	85	15
	$1-10 \mu\text{m}$	+0,1		
	$> 10 \mu\text{m}$	- 0,4		
S8	$< 1 \mu\text{m}$	+1,2	16	84
	$1-10 \mu\text{m}$	+6,5		
	$> 10 \mu\text{m}$	- 7,7		
SL26	$< 1 \mu\text{m}$	+1,2	19	81
	$1-10 \mu\text{m}$	+5,1		
	$> 10 \mu\text{m}$	- 6,3		
SL44	$< 1 \mu\text{m}$	+0,6	23	77
	$1-10 \mu\text{m}$	+2,0		
	$> 10 \mu\text{m}$	- 2,6		

Tableau III.6 : Influence des US sur l'état d'agglomération

Un des moyens physico-chimiques d'évaluer le potentiel d'interaction interparticulaire est la mesure du potentiel zêta ζ (cf. I.2.2.4.b). Cette valeur est reliée à la notion de cohésion dans les sédiments fins et est employée pour caractériser les interactions électrostatiques. La mobilité électrophorétique des particules a été mesurée, pour les échantillons 2 à 5, à partir de suspensions très diluées (l'appareil ne mesure que les particules microniques et submicroniques). Le sable de plage n'a pas assez de particules fines pour pouvoir réaliser une suspension stable (les particules sédimentent trop rapidement). Le potentiel zêta a ensuite été calculé d'après le modèle de Smoluchowski qui est classiquement utilisé. Dépendant fortement du milieu dans lequel il est

mesuré, le potentiel zêta a été déterminé dans différents liquides porteurs : de l'eau déminéralisée et deux ou trois eaux saumâtres (2, 5 et 7% en eau de mer dans l'eau déminéralisée), en veillant toujours à ce que la conductivité ionique ne dépasse pas 8mS.cm^{-1} .

Dans l'eau déminéralisée, les potentiels zêta calculés sont tous très proches les uns des autres, entre -31,9mV pour l'échantillon 5 (sable limoneux) à -28,9mV pour l'échantillon 3 (sable). Autour de 30mV (en valeur absolue), on considère être à la limite entre une faible agglomération et un phénomène naissant de dispersion entre les particules. Cela signifie que les particules submicroniques et microniques ont peu tendance à s'agglomérer entre elles.

Eau déminéralisée $\sigma_{ion}=3-7\mu S$	Mobilité électrophorétique ($\mu\text{m.cm/V.s}$)	Potentiel zêta (mV)	CV (%)
Sable - 1 (sable de plage)	/	/	/
Sable - 3	-2,27	-28,9	4,5
Sable limoneux - 4	-2,38	-30,3	4,5
Sable limoneux - 5	-2,50	-31,9	1,6
Limon - 2	-2,33	-29,7	2,5

Tableau III.7 : Potentiel zêta et mobilité électrophorétique des sédiments dans l'eau déminéralisée

Le potentiel zêta a également été déterminé dans trois eaux saumâtres, une à 2% en eau de mer, une à 5% et une à 7% environ. La conductivité ionique de cette dernière étant trop élevée, seul un échantillon a pu être analysé. La Figure III.11 représente l'évolution du potentiel zêta en fonction de la conductivité ionique du milieu. Les valeurs sont toujours proches de la frontière entre l'agglomération et la dispersion, mais on constate tout de même une légère tendance à l'agglomération quand la conductivité ionique augmente (compression de la double couche ionique). Il s'agit là d'un phénomène connu, conduisant à la sédimentation des argiles et limons dans les estuaires des fleuves.

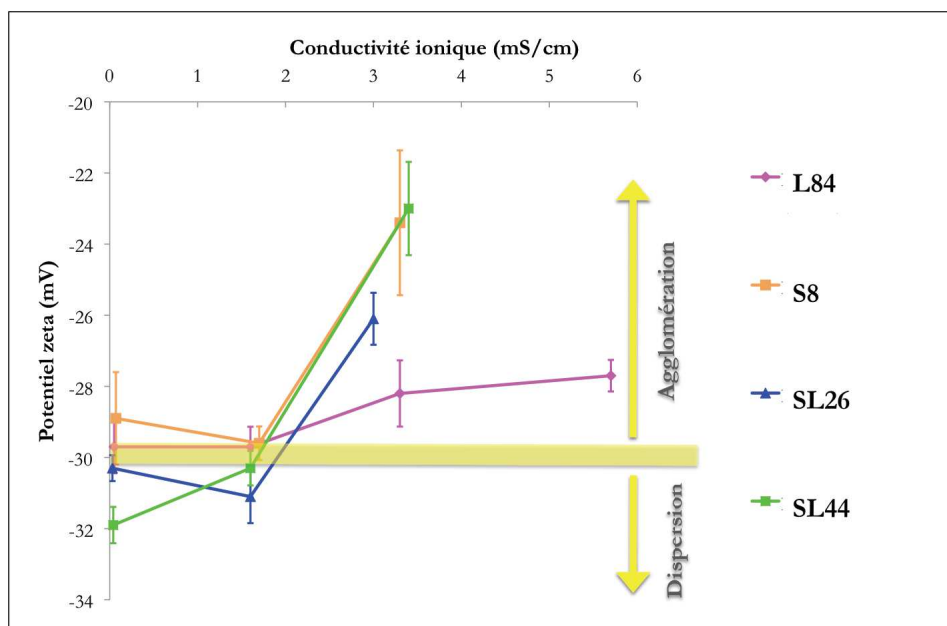


Figure III.11 : Influence de la conductivité ionique sur le potentiel zêta des particules

La mise en évidence de la morphologie complexe des particules et de phénomènes d'agglomération par la caractérisation granulaire est confirmée par les résultats obtenus ici. Cette étude a permis notamment de différencier deux types d'agglomérat, et les résultats ont montré que les particules submicroniques et microniques ont tendance à s'agglomérer sur les supracolloïdes plutôt qu'entre elles. Globalement, la tendance à l'agglomération est modérée, mais tend à augmenter à force ionique élevée.

III.2. Caractérisation des fractions granulaires

La caractérisation des fractions granulométriques du sédiment est l'étape incontournable pour de nombreuses études, comme la distribution de la matière organique ou de la pollution dans le sédiment, les transferts de matière et le comportement à la sédimentation. Les fractions granulométriques sont généralement obtenues par tamisage [THIMSEN et KEIL, 1998 ; FONTAINE et al., 2000 ; WANG et al., 2001 ; CAROL et al., 2012]. Or, les phénomènes d'agglomération observés précédemment peuvent impacter cette séparation, notamment comme nous venons de le voir pour les fractions les plus fines. Dans ce cas, il est nécessaire d'optimiser la méthode de séparation avant d'étudier les fractions.

III.2.1. Optimisation de la méthode de fractionnement granulaire

Dans la littérature, les études de caractérisation chimique, physico-chimique et physique de sédiments marins nécessitant un fractionnement granulaire [THIMSEN et KEIL, 1998 ; FONTAINE et al., 2000 ; WANG et al., 2001 ; CAROL et al., 2012], détaillent rarement le protocole de celui-ci et si la qualité de séparation a été vérifiée. Certains auteurs utilisent uniquement un tamisage par voie humide, d'autres font référence aux travaux d'Edwards et Bremner (1967) sur la dispersion des matériaux cohésifs par vibration ultrasonique. Huang et al. (2008), par exemple, dispersent les particules de sédiments en utilisant cette méthode, soit 30 min d'US ; leurs observations microscopiques (fraction de sable fin 20-200 μ m) confirment l'efficacité du fractionnement pour ce type de matériaux.

III.2.1.1. Tamisage par voie humide

Dans un premier temps, les sédiments prélevés dans Port-Camargue ont été fractionnés par un tamisage par voie humide. Les sédiments bruts, une fois mis en suspension dans un volume important d'eau déminéralisée ($1V_{\text{sédiment}}$ pour $20V_{\text{eau déminéralisée}}$), sont passés à travers les tamis (80-63-40-20 μ m) et agités à l'aide d'une tamiseuse. Les tamis sont rincés à l'eau déminéralisée avec le même volume, mais nous avons constaté un colmatage important sur les tamis 40, 63 et 80 μ m.

Les fractions ainsi obtenues sont analysées par granulométrie laser et observées par microscopie électronique à balayage. Les distributions granulométriques du sédiment L84 (Figure III.12) montrent la présence importante de particules microniques (1-10 μm) dans toutes les fractions granulaires. Les mêmes observations sont faites à partir des micrographies. Celle de la Figure III.12 correspond à la fraction $>80 \mu\text{m}$ mais révèle des particules de toutes tailles et notamment la présence importante de particules microniques et submicroniques agglomérées sur des supracolloïdes (cf. III.1.5.1). Le tamisage est par conséquent inefficace pour les fractions les plus fines. Une étude a donc été menée afin d'optimiser ce protocole et obtenir des fractions granulométriques mieux séparées.

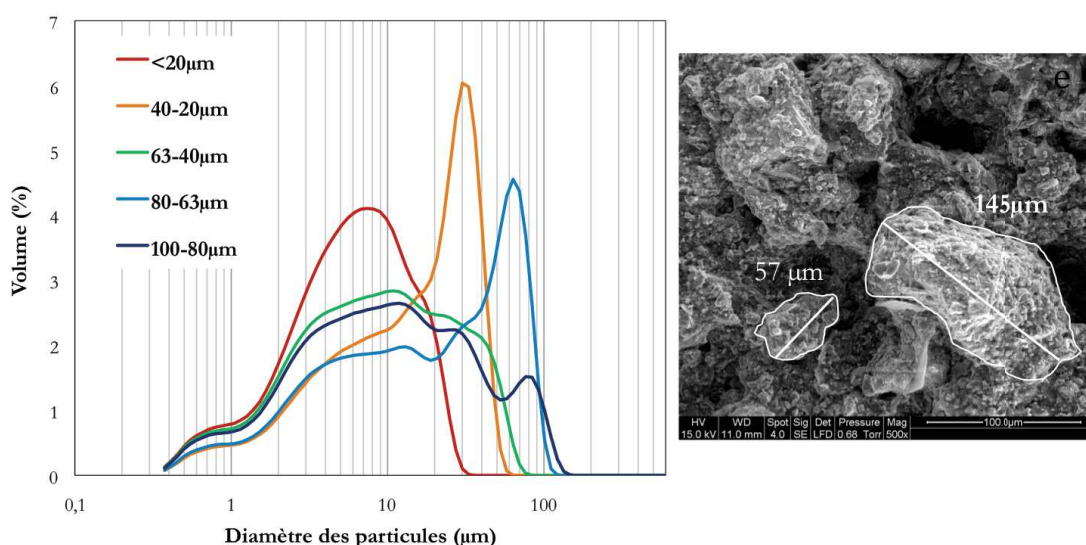


Figure III.12 : Distributions granulométriques des fractions granulaires du sédiment L84 obtenues après tamisage par voie humide et micrographie de la fraction $> 80\mu\text{m}$

III.2.1.2. Tamisage par voie humide et ultra-sons

Dans un deuxième temps, le tamisage par voie humide a été couplé à des ultra-sons, afin de reproduire la méthode d'Edwards et Bremner. Ainsi, la suspension est soumise à des US pendant 30min avant d'être passée à travers les tamis de la même manière que le premier protocole. Comme précédemment, les tamis 80, 63 et $40\mu\text{m}$ présentent un colmatage important, empêchant d'ailleurs la récupération des fractions inférieures à $20\mu\text{m}$.

Par rapport à la méthode précédente, on observe moins de particules microniques sur la fraction $>80\mu\text{m}$, mais les deux autres fractions obtenues en présentent de nombreuses (Figure III.13). Le tamisage par voie humide combiné à des US n'a *à priori* pas d'effet positif sur la qualité du fractionnement.

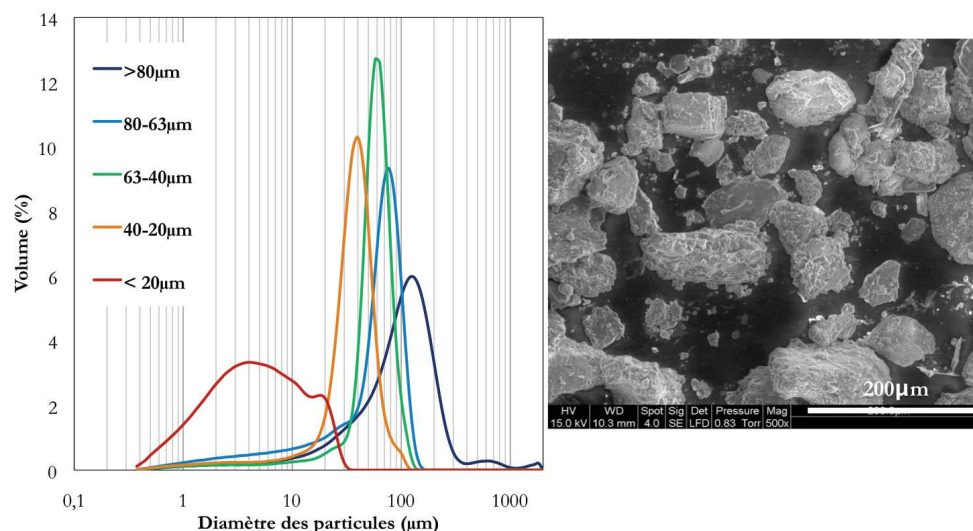


Figure III.13 : Distributions granulométriques des fractions granulaires du sédiment L84 obtenues après tamisage par voie humide et US et micrographie de la fraction 63-80µm

III.2.1.3. Tamisage par voie humide et agitation mécanique

Etant donné le colmatage observé sur les tamis pour les deux premières méthodes, une agitation mécanique, à l'aide d'un barreau aimanté, a été employée au cours du tamisage. Cette méthode, plus fastidieuse que les deux précédentes, permet tout d'abord d'éviter le colmatage des tamis.

Les distributions granulométriques présentées dans la Figure III.14 montrent une nette amélioration de la qualité de dispersion des particules. Les courbes des quatre fractions supérieures ont une allure gaussienne, révélant peu de particules microniques. La micrographie de la fraction $> 80\mu\text{m}$ montre une population plus homogène en taille (60 à $120\mu\text{m}$), avec beaucoup moins de particules microniques que précédemment. Le protocole de séparation est suffisamment efficace ici pour l'échantillon L84 pour pouvoir procéder à la caractérisation chimique, physico-chimique et granulaire des fractions. Il semble que l'agitation magnétique, provoquant ainsi un « brassage », limite le phénomène de colmatage et favorise l'écoulement. L'agitation magnétique génère des forces de cisaillement (ou de friction) à la surface des particules qui favorisent donc la dispersion des agglomérats.

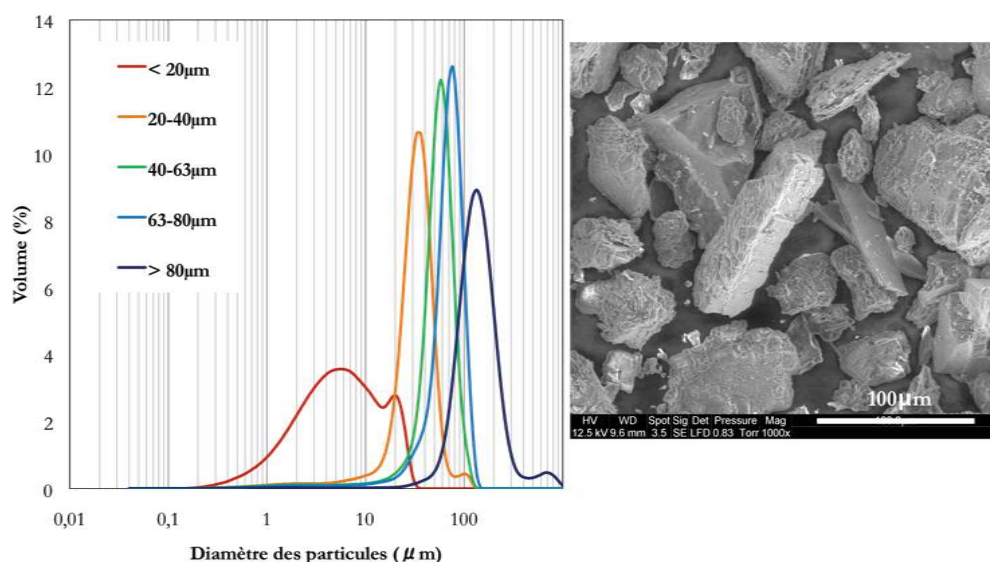


Figure III.14 : Distributions granulométriques des fractions granulaires du sédiment L84 obtenues après tamisage par voie humide et agitation mécanique et micrographie de la fraction $>80\mu\text{m}$

III.2.1.4. Discussions sur la dispersion des particules

Concernant les autres échantillons, les distributions granulométriques des fractions granulométriques ont été déterminées suite à un tamisage classique par voie humide, et suite à un tamisage optimisé (par voie humide avec agitation mécanique) pour comparer la qualité de la séparation granulaire. Les distributions granulométriques sont présentées Figure III.15. Dans tous les cas, le tamisage classique n'est pas suffisant pour séparer les fractions granulométriques, en revanche le tamisage optimisé semble efficace pour tous les types de sédiments. Cette étude permet également de comparer les forces nécessaires à la dispersion des particules. L'énergie physique apportée par les US n'a pas été suffisante pour disperser les plus fines particules, à l'inverse de l'énergie mécanique apportée au système dans la méthode optimisée qui a dispersé une majorité des particules agglomérées, en évitant de plus le colmatage des tamis.

Par ailleurs, il est aisé de comprendre l'impact que peut avoir la qualité de la séparation sur les études dans ce domaine. Un polluant se situant dans une fraction fine pourrait, par exemple, être localisé dans la fraction sableuse. Pour s'affranchir de cela, la granulométrie laser est une technique simple et rapide pour vérifier l'état de séparation des fractions.

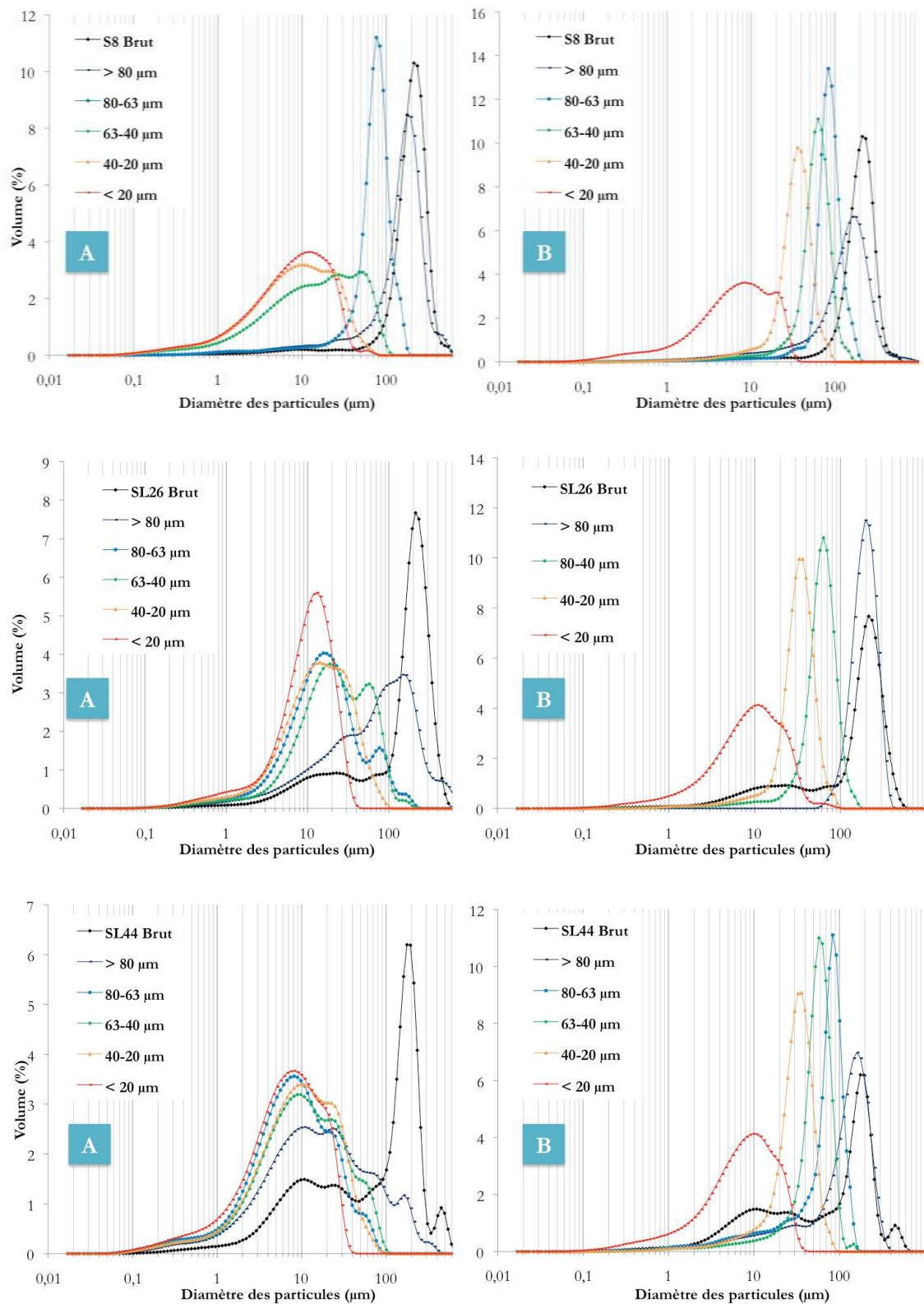


Figure III.15 : Distributions granulométriques des fractions obtenues par A : tamisage par voie humide ; B : tamisage par voie humide + US

III.2.2. Caractérisation granulaire et physico-chimique des fractions

Une fois la qualité de la séparation vérifiée, les fractions granulométriques ont été caractérisées de la même manière que les sédiments bruts. Les propriétés minéralogiques et les caractéristiques granulaires des différentes fractions ont été déterminées et comparées.

III.2.2.1. Propriétés minéralogiques

Dans un premier temps, la composition minéralogique de chaque fraction granulométrique a été déterminée par Diffraction des Rayons X (DRX). Concernant le sédiment SL44, les quantités en fraction $<20\mu\text{m}$ et $63-80\mu\text{m}$ étaient insuffisantes pour réaliser la mesure. La Figure III.16 montre les diffractogrammes des fractions de chaque sédiment, à l'exception de l'échantillon S6 (sable de plage) dont les fractions $<80\mu\text{m}$ sont en trop petite quantité pour être analysées. Globalement, et quel que soit le sédiment, les fractions intermédiaires (20 à $80\mu\text{m}$) présentent, entre elles, la même composition minéralogique, et semblable à celle du sédiment brut (cf. III.1.1.1) : quartz, calcite et silicates d'aluminium et de potassium. En revanche, on note des différences pour les fractions $<20\mu\text{m}$ et $>80\mu\text{m}$, et plus particulièrement dans les sédiments L84 et SL26 ; la fraction $>80\mu\text{m}$ est principalement composée de quartz (composant principal du sable) alors que la fractions $<20\mu\text{m}$ est caractérisée par des alumino-silicates (composants des argiles et des limons). Concernant le sédiment S8, on observe la même tendance mais nettement moins marquée.

Les densités réelles de ces deux fractions ($<20\mu\text{m}$ et $>80\mu\text{m}$) ont été mesurées (Tableau III.8). Dans l'ensemble, la fraction $>80\mu\text{m}$ a une densité très légèrement supérieure à celle de la fraction $<20\mu\text{m}$, mais les valeurs restent similaires autour de 2,7. Cependant, la fraction $<20\mu\text{m}$ du sédiment SL26 a une densité relative nettement supérieure à la fraction $>80\mu\text{m}$ de ce même sédiment, et aux autres sédiments. Bien qu'aucune particularité ne se dégage du diffractogramme, la composition minéralogique de cette fraction est donc différente. La densité des alumino-silicates proposée ici (mica et chlorite) peut atteindre 3,30 (cf. III.1.1.1), il se peut donc que la fraction du sédiment SL26 en contienne davantage que les fractions $<20\mu\text{m}$ des autres sédiments, ce qui pourrait impacter les caractéristiques granulaires.

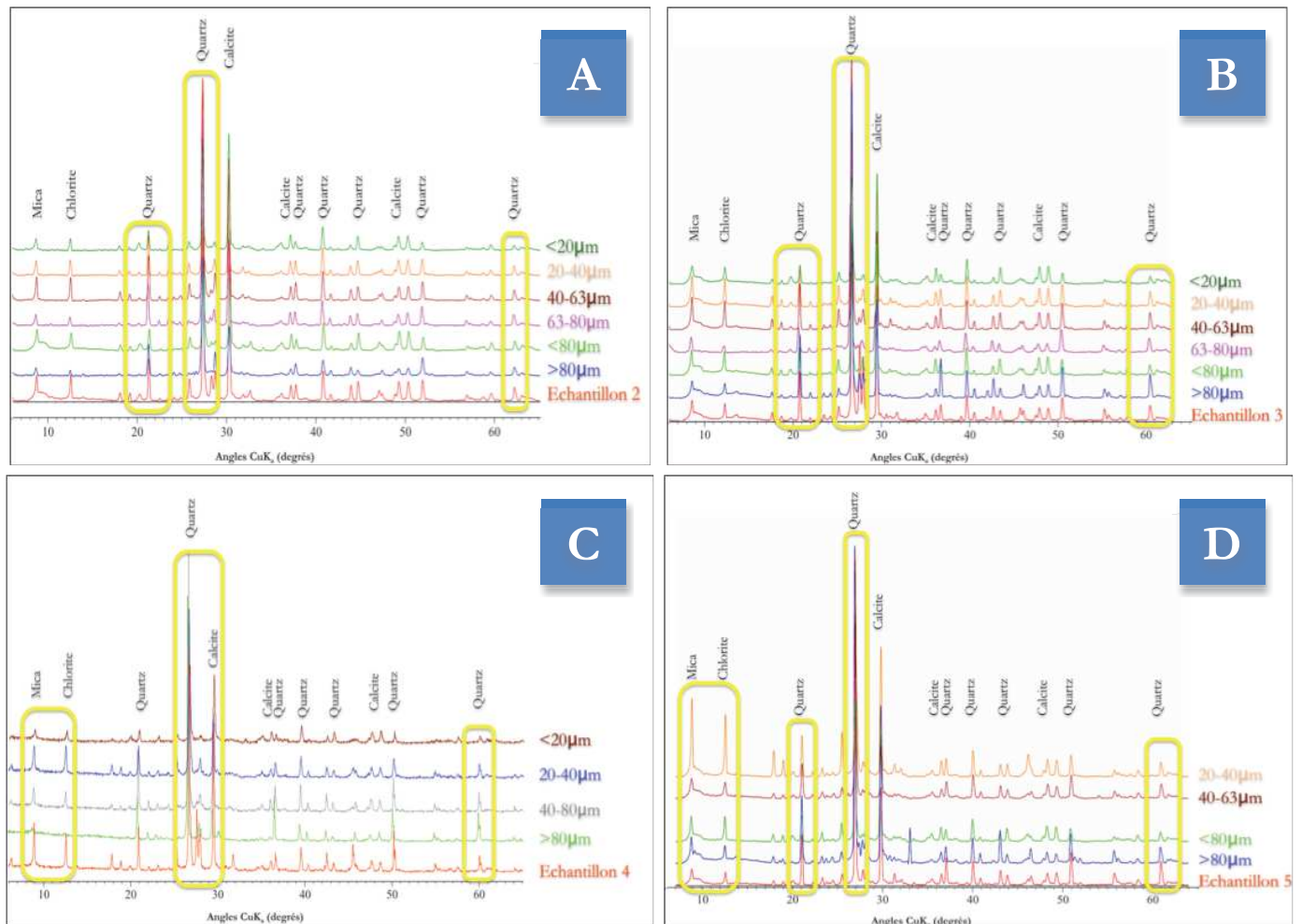


Figure III.16 : Diffractogrammes des fractions granulométriques des sédiments : A : 2-L84 ; B : 3-S8 ; C : 4-SL26 et D : 5-SL44

Echantillon	Densité fraction <20μm	Densité fraction >80μm
S6	/	/
S8	2,67	2,68
SL26	3,29	2,68
SL44	2,66	2,68
L84	2,65	2,69

Tableau III.8 : Densités relatives des fractions <20μm et >80μm des sédiments étudiés

III.2.2.2. Caractéristiques granulaires

Dans un second temps, les fractions granulaires des sédiments ont été investiguées pour déterminer leurs caractéristiques granulaires. Tout d'abord, le pourcentage massique de chaque fraction (rapport entre la masse de sédiment sec dans le tamis et la masse totale, exprimé en pourcentage) a été calculé, et comparé aux valeurs obtenues par granulométrie laser (estimation des aires sous les distributions granulométriques; cf. III.1.2.). En granulométrie laser, la prise d'essai est de l'ordre de quelques milligrammes, et l'analyse est réalisée en milieu liquide. La deuxième méthode consiste à sécher les fractions tamisées puis à les peser et rapporter la masse de chaque fraction à la somme de toutes les fractions. La prise d'essai dans ce cas est de l'ordre de 30 à 50g de sédiment. Bien que le milieu d'analyse et la prise d'essai soient différents, les résultats présentés dans le Tableau III.9 et Tableau III.10 montrent globalement des valeurs concordantes.

Séchage et pesée (environ 30g)	%m/m > 80µm	%m/m 63-80µm	%m/m 40-63µm	%m/m 20-40µm	%m/m <20µm
S6	100	0	0	0	0
S8	85	2	2	2	10
SL26	65	2	4	4	25
SL44	55	2	6	9	28
L84	9	3	8	5	75

Tableau III.9 : Pourcentages massiques des fractions obtenus par séchage et pesée

Granulométrie (quelques mg)	%m/m > 80µm	%m/m 63-80µm	%m/m 40-63µm	%m/m 20-40µm	%m/m <20µm
S6	94	2	1	1	2
S8	91	1	1	2	5
SL26	72	2	4	7	16
SL44	53	4	6	10	28
L84	7	4	7	15	67

Tableau III.10 : Pourcentages massiques des fractions obtenus par granulométrie laser

Pour les sédiments S8, SL26 et L84, la méthode par séchage et pesée donne un pourcentage massique de la fraction <20µm plus important (entre 5 et 9 % en plus). Cette méthode, réalisée suite au tamisage optimisé (dispersion influencée par des forces de cisaillement) développé précédemment, permet d'obtenir une meilleure dispersion que celle obtenue dans la cellule d'analyse du granulomètre laser (force hydrodynamique). Quant au sédiment SL44, les méthodes

donnent des résultats identiques, ce qui laisse penser que les particules de ce sédiment sont peut-être moins agglomérées, ou que les forces mises en jeu pour les disperser sont moins fortes. Les deux tableaux mettent également en évidence que la fraction limoneuse (2-80 μm) des sédiments est principalement contenue dans la fraction granulométrique <20 μm .

Comme cela a été observé précédemment (cf. III.2), la surface spécifique de particules (agrégat/agglomérat) comparée aux analyses granulométriques est un paramètre pouvant mettre en évidence des phénomènes tels que l'agglomération/dispersion. Plus généralement, ce paramètre qui est caractéristique de l'état de rugosité des particules, peut permettre d'obtenir des informations sur l'importance ou la possibilité du potentiel de sorption/désorption des polluants sur les phases solides du sédiment. De ce fait, les transferts de matière, comme par exemple la mobilisation de la pollution via la phase solide du sédiment pourraient être ainsi étudiés.

Les surfaces spécifiques ont été mesurées à la fois par méthode BET et par granulométrie laser, afin d'évaluer l'état plus ou moins complexe de la surface des particules et leur état d'agglomération. Toutes les données sont présentées dans le Tableau III.11. Comme pour les sédiments bruts, les valeurs obtenues par la méthode BET sont nettement supérieures à celles obtenues par granulométrie laser, ce qui confirme l'état d'agglomération des particules, ou du moins leur complexité de surface (rugosité). Pour tous les sédiments, la surface spécifique est principalement liée à la fraction <20 μm , qui présente d'ailleurs les surfaces spécifiques les plus importantes (entre 7,9 et 11,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ avec la méthode BET et 1,4 à 2,3 $\text{m}^2.\text{mL}^{-1}$ avec le granulomètre laser). En revanche, les autres fractions présentent toutes des surfaces spécifiques plus faibles, de l'ordre de 2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ avec la méthode BET et 0,4 $\text{m}^2.\text{mL}^{-1}$ avec le granulomètre laser. Par ailleurs, les sédiments de la catégorie « sable limoneux » (SL26 et SL44) présentent bien les mêmes surfaces spécifiques, la catégorie est donc bien justifiée. Les surfaces spécifiques du sédiment L84 sont quant à elles plus élevées. Concernant le sédiment S8, les surfaces spécifiques des fractions sont relativement faibles (environ 2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ avec la méthode BET) à l'exception de la fraction <20 μm qui présente une valeur élevée (9,4 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ avec la méthode BET), plus élevée que les sables limoneux (SL26 et SL44) mais un peu plus faible que le limon (L84).

S6 (Sable de plage)	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface spécifique par granulométrie laser (m ² /mL)
Brut	0,6	0,04

S8	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface spécifique par granulométrie laser (m ² /mL)
Brut	2	0,3
>80µm	1,2	0,3
80-63µm	1,5	0,2
63-40µm	1,6	0,2
40-20µm	1,9	0,3
<20µm	9,4	2,3

SL26	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface spécifique par granulométrie laser (m ² /mL)
Brut	3	0,7
>80µm	0,7	0,5
80-40µm	2,8	0,5
40-20µm	2,3	0,4
<20µm	7,9	1,6

SL44	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface spécifique par granulométrie laser (m ² /mL)
Brut	3,5	1,3
>80µm	1,0	0,6
80-63µm	/	0,3
63-40µm	/	0,3
40-20µm	1,8	0,4
<20µm	7,9	1,7

L84	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface spécifique par granulométrie laser (m ² /mL)
Brut	4,8	1,7
>80µm	1,5	0,1
80-63µm	1,7	0,2
63-40µm	1,9	0,3
40-20µm	2,2	0,4
<20µm	11,7	1,4

Tableau III.11 : Surfaces spécifiques (BET/Granulométrie laser) des fractions granulométriques

Concernant l'échantillon SL26, et la densité élevée de la fractions <20µm, rien, ici, ne semble lié à cela. La fraction <20µm a une surface spécifique identique à celle de l'autre sable limoneux (SL44).

La caractérisation des fractions granulaires a permis de mettre en évidence la particularité de la fraction $<20\mu\text{m}$. Elle est d'ailleurs liée à la surface spécifique du sédiment brut (Figure III.17), avec une corrélation significative ($r^2=0,9$). Elle présente elle-même une surface spécifique élevée par rapport aux autres fractions, qui lui confère un potentiel d'agglomération et un potentiel d'adsorption (de polluant par exemple) plus importants, et cela même dans le cas d'un sédiment sableux.

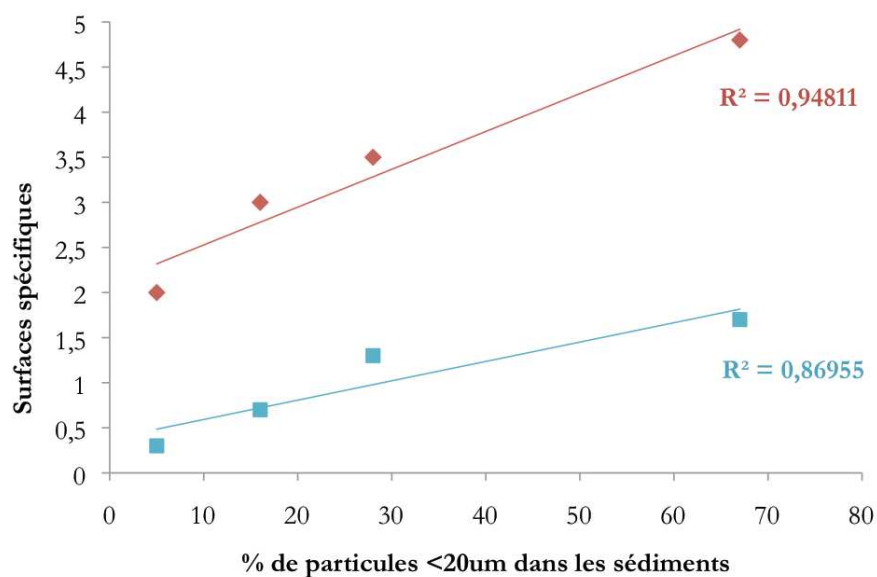


Figure III.17 : Corrélation entre la surface spécifique et la quantité de fines ($<20\mu\text{m}$) dans les sédiments (rouge : surface spécifique BET ; bleu : surface spécifique par granulométrie laser)

Conclusion

Une connaissance, la plus exhaustive possible, du matériau étudié est une étape incontournable, quel que soit le domaine de recherche. Dans le cadre de dragages portuaires, la littérature propose de nombreuses études sur les caractéristiques chimiques, physico-chimiques et biologiques des sédiments marins, mais très peu de travaux sur leurs caractéristiques granulaires. De même, peu de travaux s'attachent à la description et à l'étude des phénomènes d'agglomération/dispersion. Pourtant, ces phénomènes peuvent jouer un rôle important dans la re-sédimentation et les transferts de matière étudiés dans cette thèse. Ce chapitre a donc consisté à investiguer les caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et granulaires des sédiments de Port-Camargue et de leurs fractions granulométriques. Les échelles nano-microscopique (particules et interfaces) et mésoscopique (agglomérats) ont été étudiées dans ce chapitre.

Dans un premier temps, les travaux ont été portés sur la détermination de la composition minéralogique et des propriétés physico-chimiques des sédiments bruts et des fractions granulométriques. Les caractéristiques physico-chimiques (pH, densité) et minéralogiques sont similaires entre les sédiments et leurs fractions. Il en ressort une composition dominée par du quartz, de la calcite et des silicates d'aluminium et de potassium. La fraction $<20\mu\text{m}$ a cependant une composition minérale différente, composée principalement de calcite et de silicates. Une approche morpho-granulaire a permis, dans un second temps, de définir trois catégories de sédiments pour les cinq prélèvements étudiés à l'aide d'une méthode alternative, la granulométrie laser. Ainsi, on distingue les sables, monodisperses, dont le mode est de $200\mu\text{m}$, le limon, polydisperse (de $0,1$ à $300\mu\text{m}$) avec un mode principal à $7-8\mu\text{m}$, et les sableux limoneux présentant les modes des deux autres catégories. La microscopie électronique à balayage a ensuite été utilisée conjointement à la granulométrie laser pour identifier les différentes populations granulaires présentes dans les sédiments marins. Les résultats décrivent une population particulière variée et essentiellement minérale (très peu de matière organique particulière).

Plusieurs paramètres ont permis de mettre en évidence le comportement cohésif des sédiments. La teneur en eau et les surfaces spécifiques ont souligné la morphologie complexe des particules et leur état d'agglomération. Le potentiel zêta des sédiments a corroboré ces observations, présentant des valeurs autour de -30mV , ce qui correspond à un état intermédiaire entre une faible agglomération et un début de dispersion. Le développement d'une méthode de dispersion des particules, nécessaire à l'étude des fractions granulométriques, a permis de mettre en évidence

les différents types d'agglomérats, à savoir des particules supracolloïdales agglomérées entre elles pour former des éléments également supracolloïdaux ($>10\mu\text{m}$) et des particules microniques et submicroniques ($0,1-10\mu\text{m}$) agglomérées sur des particules supracolloïdales. Cette tendance modérée à l'agglomération impacte la qualité du fractionnement granulométrique. Pour optimiser cette séparation, nous avons remarqué que l'énergie physique apportée par les US n'a pas été suffisante pour disperser les plus fines particules, à l'inverse de l'énergie mécanique qui a dispersé une majorité des particules agglomérées, en évitant, de plus, le colmatage des tamis. Concrètement, un polluant se situant dans une fraction fine pourrait par exemple être localisé dans la fraction sableuse, via ces phénomènes d'agglomération. L'étude souligne donc également l'importance de vérifier la qualité de la séparation.

La caractérisation granulaire des fractions a également permis de mettre en évidence la particularité de la fraction $<20\mu\text{m}$, et d'expliquer la surface spécifique du sédiment brut. Cette fraction présente une surface spécifique plus élevée que pour les autres fractions, lui conférant ainsi un potentiel d'agglomération et un potentiel d'adsorption (de polluant par exemple) plus importants, et cela même dans le cas d'un sédiment sableux. Or, les phénomènes d'agglomération peuvent influencer le comportement global des sédiments, comme la re-sédimentation et aussi impacter de nombreux résultats, comme par exemple la caractérisation des fractions granulométriques et la mobilisation de la pollution. Dans notre étude, la granulométrie laser s'est avérée être une technique très adaptée à la caractérisation de matériaux granulaires. Utilisée pour déterminer les distributions granulométriques des sédiments, elle a également permis de classer les sédiments d'après leur texture (argile, limon et sable) et d'obtenir les surfaces spécifiques permettant d'appréhender l'état de surface et d'agglomération des particules.

Ce travail interdisciplinaire est axé sur les aspects morpho-granulométriques de la phase solide du sédiment, pouvant enrichir et compléter les approches chimiques et physico-chimiques généralement observées dans les travaux de recherches sur les sédiments. Il peut constituer par ailleurs une base pour les travaux sur les transferts de matière dans le compartiment sédimentaire au cours du dragage, et la re-sédimentation des particules, notamment pour les méthodologies mises en place.

Références

-B-

Banat K.M., Howari F.M., Al-Hamad A.A. (2005) « Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks? » *Environmental Research* 97, 258-273.

Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T. et Bellocq J. (1998) « Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. » *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47, 77-90.

Boutin R. (2000) «Dragage et rejets en mer. Les produits de type vase.» Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 307p.

-C-

Capilla X., Schwartz C., Bedell J-P., Sterckeman T., Perrodin Y., Morel J-L. (2006) « Physicochemical and biological characterization of different dredged sediment deposit sites in France » *Environmental Pollution* 143, 106-116.

Carol E. S., Kruse E. E., Tavani E. L. (2012) « Physicochemical characterization of sediments from the coastal wetland of Samborombon Bay, Argentina » *Journal of South American Earth Sciences*, 26-32.

Chou C-L. (2012) « Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins » *International Journal of Coal Geology* 100, 1-13.

-D-

De Luca G., Furesi A., Leardi R., Micera G., Panzanelli A., Piu P.C., Sanna G. (2014) « Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy) » *Marine Chemistry*, Volume 86, Issues 1–2, Pages 15-32.

-E-

Edwards A. P. et Bremner J. M. (1967) « Dispersion of soil particles by sonic vibration » *Journal of Soil Science*, Vol. 18, No. 1.

Eggleton J., Thomas K. V. (2004) « A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. » *Environment International*, 973-980.

-F-

Fontaine T.A., Moore T.D., Burgoa B. (2000) «Distributions of contaminant concentration and particle size in fluvial sediment. » *Water Research*, Vol.34, n°13, Elsevier Science. 3473-3477.

-G-

Galanopoulou S., Vgenopoulos A., Conispoliatis N. (2005) « DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos gulf » *Marine Pollution Bulletin*, Volume 50, Issue 5, May 2005, Pages 520-525.

Grabowski R.C., Droppo I.G., Wharton G. (2011) « Erodibility of cohesive sediment: The importance of sediment properties » *Earth-Science Reviews* 105, 101-120.

-H-

Handbook of Chemistry and Physics (2006-2007) CRC, 87th edition.

Heap A.D., Scaffi L. (2008) « Composition and distribution of seabed and suspended sediments in north and central Torres Strait, Australia » *Continental Shelf Research*, 28, 2174-2187.

Huang Q., Li F., Wang R.X.Q., Tan W. (2008) « Characterization of organo-mineral aggregates of Chernozem in Northeast China and their adsorption behavior to phenanthrene » *Soil Science Society of America*, vol 72, num 2, 362-369.

Huntingford E.J., Turner A. (2011) « Trace metals in harbour and slipway sediments from the island of Malta, central Mediterranean » *Marine Pollution Bulletin*, Volume 62, Issue 7, July 2011, Pages 1557-1561.

-L-

Lee S-J., Kim J-H., Chang Y-S. et Moon M.H. (2006) « Characterization of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in different particle size fractions of marine sediments » *Environmental Pollution* 144, 554-561.

Losso C., Novelli A.A., Picone M., Marchetto D., Pessa G., Molinaroli E., Ghetti P.F., Volpi Ghirardini A. (2004) « Evaluation of surficial sediment toxicity and sediment physico-chemical characteristics of representative sites in the Lagoon of Venice (Italy) » *Journal of Marine Systems*, 51, 281-292.

Luo X-S., Yu S., Li X-D. (2011) « Distribution, availability and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health » *Environmental Pollution* 159, 1317-1326.

-M-

Mamindy-Pajany Y., Hurel C., G  ret F., Galgani F., Battaglia-Brunet F., Marmier N., Rom  o M. (2013) « Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: Geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology » *Chemosphere*, Volume 90, Issue 11, Pages 2730-2736.

-O-

Owens P.R. et Rutledge E.M. (2005) « Morphology » *Encyclopaedia of Soils in the Environment, Earth Systems and Environmental Sciences*, 511-520.

-R-

Romano N., Santini A. (1997) « Effectiveness of using pedo-transfer functions to quantify the spatial variability of soil water retention characteristics » *Journal of Hydrology* 202, 137-157.

Roussiez V., Ludwig W., Monaco A., Probst J-L., Bouloubassi I., Buscail R., Saragoni G. (2006) « Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): A multi-tracer approach » *Continental Shelf Research*, 26, 1843-1857.

-S-

Sigg L., Behra P., Stumm W. (2000) « Chimie des milieux aquatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement » (Third Edition), Dunod, 567 pp.

Stumm W. (1993) « Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity » *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 1-18.

-T-

Thimsen C.A., Keil R.G. (1998) « Potential interactions between sedimentary dissolved organic matter and mineral surfaces » *Marine Chemistry* 62, 65-76.

-U-

US EPA (1990). « Chemical Fate Rate Constants for SARA Section 113 Chemicals and Superfund Health Evaluation Manual Chemicals. » US Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances, Washington, DC. 6-02-4254.

-W-

Wilkin R.T., Barnes H.L. (1997) « Formation processes of framboidal pyrite » *Geochimica et Cosmochimica* 61, 323-339.

Wang X-C., Zhang Y-X., Chen R.F. (2001) « Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States » *Marine Pollution Bulletin* 42, 1139-1149

Chapitre IV. :

Sédimentation et re-

sédimentation des sédiments

bruts

Introduction

L'un des axes de ces travaux est l'étude du potentiel de sédimentation et de re-sédimentation (après dragage) des sédiments marins portuaires. L'objectif de cette étude est d'appréhender la stabilité physico-chimique des sédiments dans la colonne de sédimentation et l'impact de la remise en suspension sur ce phénomène. Dans le chapitre précédent, une caractérisation morpho-granulaire, la plus exhaustive possible, a été réalisée sur les sédiments de Port-Camargue. Cela a permis, entre autres, d'identifier trois catégories de sédiments en fonction de leur distribution granulométrique et d'appréhender les phénomènes d'agglomération et de dispersion particulaires.

Ces premiers résultats constituent un travail de base à l'étude de la sédimentation et de la re-sédimentation des sédiments au cours d'opérations de dragage portuaire. En effet, les caractéristiques physico-chimiques et granulaires, appréhendées dans le chapitre III, impactent les phénomènes macroscopiques (comportement global du sédiment) et mésoscopiques (organisation des particules, c'est-à-dire les phénomènes d'agglomération/dispersion) étudiés ici (Figure IV.1).

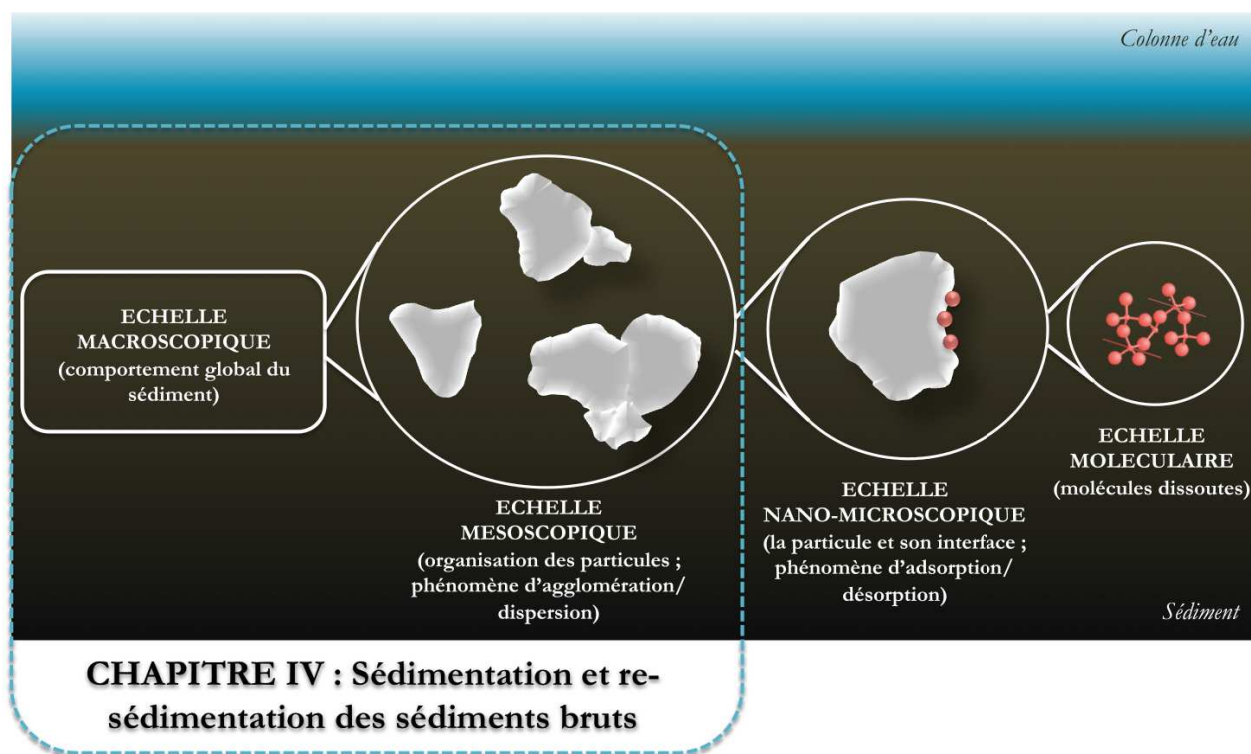


Figure IV.1 : Schéma représentant les différentes échelles d'étude et le positionnement des travaux sur la sédimentation et re-sédimentation des sédiments portuaires bruts

Les recherches bibliographiques rapportées dans le premier chapitre ont montré que la sédimentation, au sens large (particules solides dans un liquide porteur), est un phénomène connu et étudié depuis plusieurs années. Les différents modes de sédimentation sont d'ailleurs répertoriés par Blazy et al. [BLAZY et al., 1999] : la sédimentation individuelle, la sédimentation par agglomération, la sédimentation en masse, la sédimentation par compression et la sédimentation hétérogène (cf. I.3.2). Cependant, ces recherches ont également montré que ce phénomène reste un problème complexe du fait de la multiplicité des processus qui interviennent (transport, floculation, sédimentation, tassement, érosion) et de l'hétérogénéité naturelle des sédiments fins.

Pour tenter d'approfondir les connaissances dans ce domaine, nous avons conjointement utilisé la granulométrie laser et le suivi du comportement à la sédimentation par un analyseur de suspensions concentrées (Turbiscan MA 2000). Cette dernière technique, bien que largement utilisée dans le domaine pharmaceutique par exemple (formulation des suspensions et des émulsions), n'est pas encore connue dans le milieu environnemental, qui plus est marin.

Dans un premier temps, une brève description de la technique sera donc proposée, et ce, pour identifier les paramètres à suivre et mettre au point la méthodologie analytique. Ainsi, les différents modes de sédimentation seront identifiés et la répartition des fractions granulométriques dans la colonne de sédimentation, évaluée.

En second lieu, les cinétiques de sédimentation et de clarification des sédiments seront déterminées, permettant d'étudier l'impact de la remise en suspension sur ces cinétiques. Afin de contrôler les caractéristiques du milieu porteur (pH, conductivité ionique), ces travaux ont été réalisés dans de l'eau déminéralisée, en fixant la fraction volumique. L'influence du milieu salin, et celle de la fraction volumique, ne seront étudiées que dans un second temps. A travers ces travaux, nous nous sommes attachés à identifier les phénomènes d'agglomération/dispersion se produisant dans la colonne de sédimentation et pouvant engendrer des transferts de matière.

IV.1. Comportement global des sédiments bruts

Le comportement à la (re)sédimentation des sédiments a été appréhendé grâce au Turbiscan MA2000 (Formulaction). Il s'agit d'un analyseur optique de suspensions concentrées (prenant en compte les interactions interparticulaires dans les conditions réelles de concentration en solide au cours du dragage) qui permet d'identifier et de quantifier les phénomènes naissants d'instabilité, telles que la clarification, la sédimentation et l'agglomération/dispersion. Les éléments théoriques ont été donnés dans le chapitre II (point II.5.1), nous allons ici décrire plus précisément le principe de mesure et les phénomènes observés, avant de décrire le comportement macroscopique des sédiments.

IV.1.1. Description de la colonne de sédimentation et choix des paramètres

IV.1.1.1. Principe de mesure et description des profils de transmission et de rétrodiffusion

Rappelons que le principe de cette technique est basé sur la diffusion multiple de la lumière. Une source lumineuse dans le proche infrarouge ($\lambda=850\text{nm}$) balaie verticalement l'échantillon contenu dans une cellule cylindrique de dimensions $16\text{mm} \times 125\text{ mm}$ (Figure IV.2). Lorsque le rayon incident rencontre la suspension, les photons sont déviés dans toutes les directions (multi-diffusion de la lumière) et la lumière rétrodiffusée (135°) ou transmise (0°) est détectée en fonction de la position dans la colonne de sédimentation (hauteur) (Figure IV.2).

Les intensités des lumières détectées sont représentées sous forme de profils : un profil dit de transmission (intensité de la lumière transmise %T en fonction de la hauteur de la colonne, en mm) et un profil dit de rétrodiffusion (intensité de la lumière rétrodiffusée %RD en fonction de la hauteur de la colonne, en mm) (Figure IV.2). Chaque profil représente donc une mesure à un temps donné. Toutes les minutes, une succession de profils peut être acquise en fonction du temps (le profil en violet représentant la suspension à l'instant initial t_0 et celui en rouge la dernière mesure réalisée). Le profil en rétrodiffusion (%RD) n'est exploitable que pour une

intensité en lumière transmise (%T) estimée par expérience inférieure à 5%. Au-delà, de la lumière parasite (réfléchiée sur les parois de la cellule) est détectée par le détecteur RD et perturbe l'analyse.

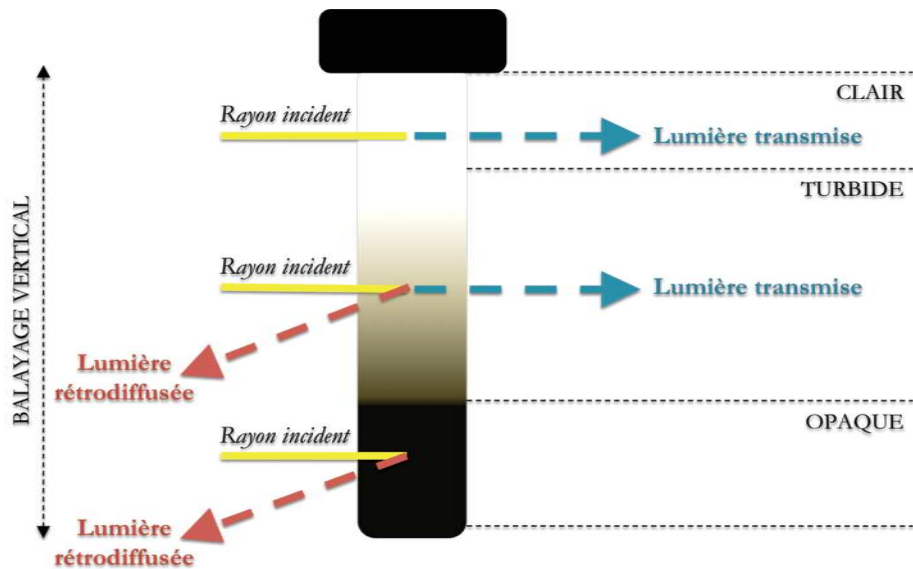


Figure IV.2 : Principe de mesure du Turbiscan basé sur la diffusion multiple de la lumière

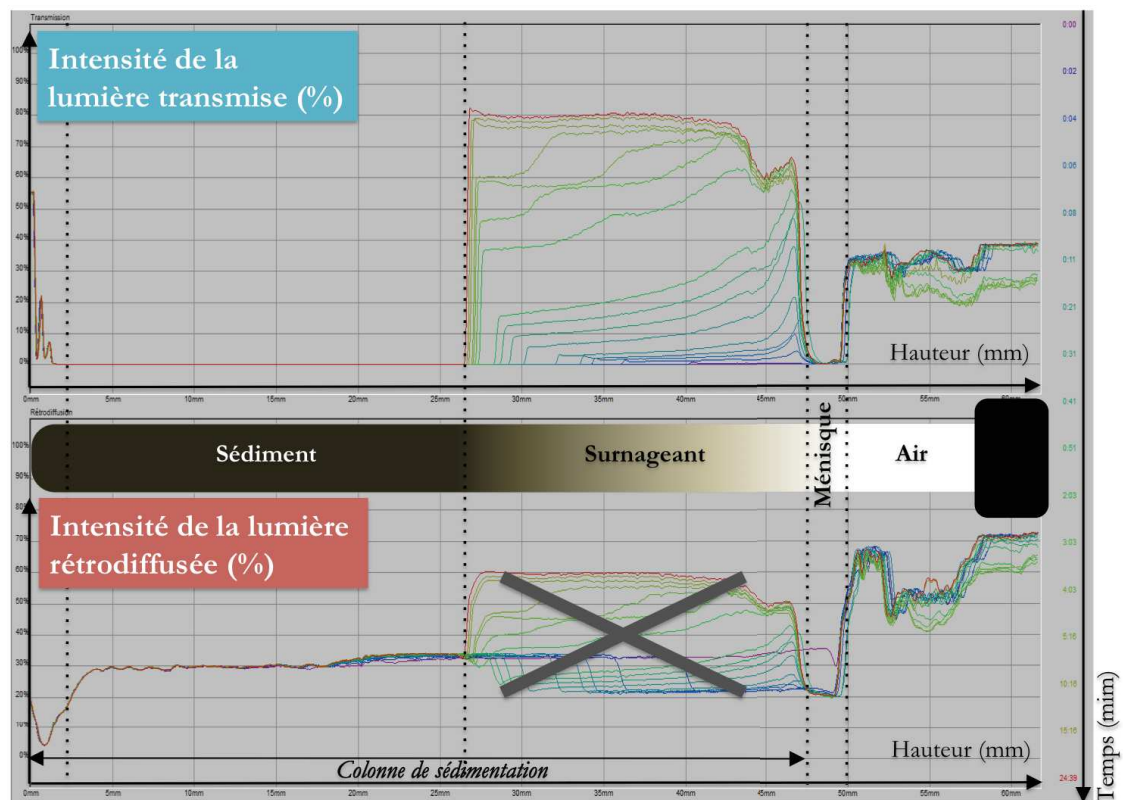


Figure IV.3 : Evolution des %T et %RD pour une suspension concentrée

Sur les profils, on identifie ainsi plusieurs zones (de gauche à droite) : le fond de la cellule (marqué par une variation brusque du flux lumineux détecté), le sédiment en formation (où

l'intensité de la lumière transmise est égale à 0), le surnageant (%T non nul), le ménisque (marqué par deux brusques variations successives du signal) et le haut de la cellule (air). Les zones intéressantes pour cette étude sont celles correspondant au sédiment en formation et au surnageant. Les variations des profils au cours du temps fournissent alors un grand nombre d'informations dont il faut sélectionner les plus pertinentes.

Par ailleurs, il est important de retenir que le terme « sédiment », désignant jusqu'à présent un échantillon prélevé dans le port, désignera également dans ce chapitre le dépôt de particules qui se forme au fond de la cellule d'analyse.

IV.1.1.2. Choix et définitions des paramètres et reproductibilité

Parmi toutes les informations pouvant être extraites des profils (données utilisables telles quelles ou nécessitant un calcul), on peut par exemple regrouper les informations liées au surnageant et celles liées au sédiment. Concernant le surnageant, l'évolution des profils en transmission permet d'identifier deux paramètres que l'on peut considérer comme importants : la turbidité, exprimée en intensité de lumière transmise (%T), moyennée pour un instant t donné, et ce que nous nommerons la « cinétique de clarification », exprimée en %T/min, qui correspond à la clarification du surnageant (augmentation du %T moyen du surnageant au cours du temps) (Figure IV.4).

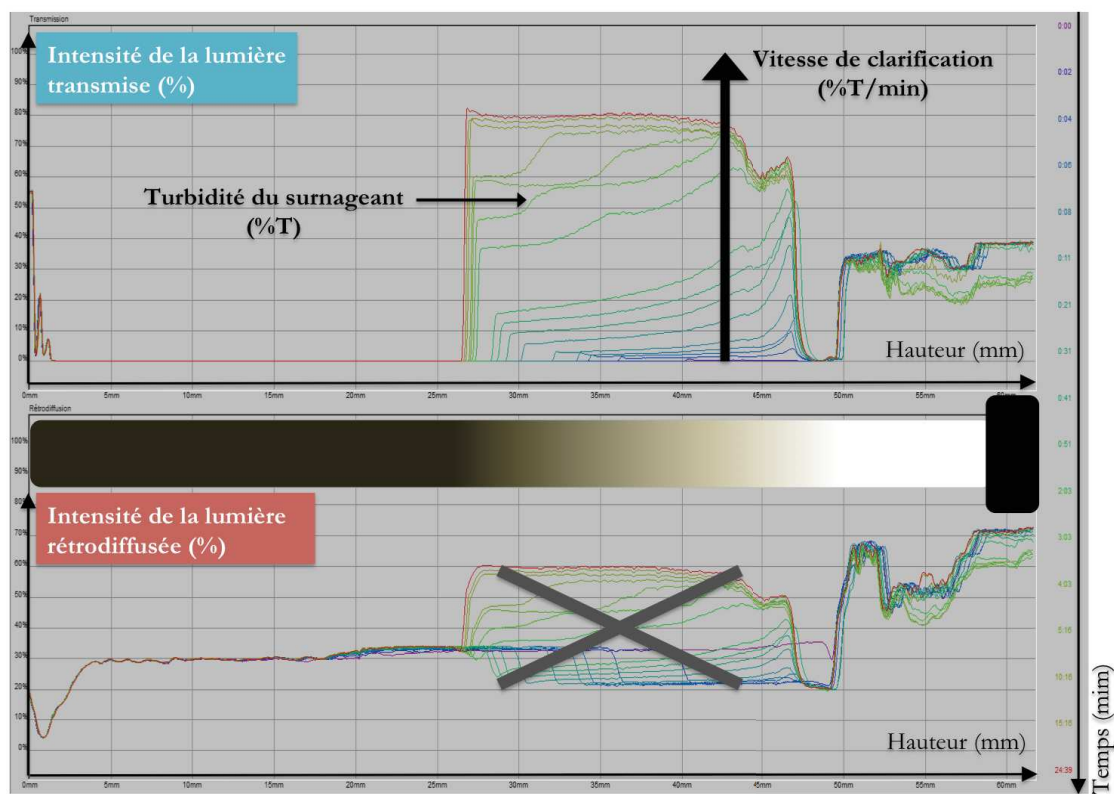


Figure IV.4 : Etude des paramètres liés à la formation du surnageant

Si la zone, considérée comme le surnageant, est opaque (%T<5%), le profil en rétrodiffusion pourra être exploité, permettant d'identifier d'éventuels changements de taille ou de concentration en particules (équations IV.1 et IV.2 ; cf. II.5.1) dans le sédiment en formation (Figure IV.5).

$$BS \approx 1/\sqrt{\lambda^*} \text{ (Équation IV.1)}$$

$$\lambda^*(\Phi, d) = \frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s} \text{ (Équation IV.2)}$$

avec BS l'intensité de lumière rétrodiffusée (%),
 λ^* le libre parcours moyen des photons (m),
d le diamètre moyen des particules (m),
 Φ la fraction volumique,
g le facteur de symétrie,
 Q_s l'efficacité d'extinction.

On peut, par exemple, observer un phénomène d'agglomération si l'intensité du signal rétrodiffusé diminue (signifiant que la taille des particules augmente), et donc estimer une cinétique d'agglomération, exprimée en %RD/min.

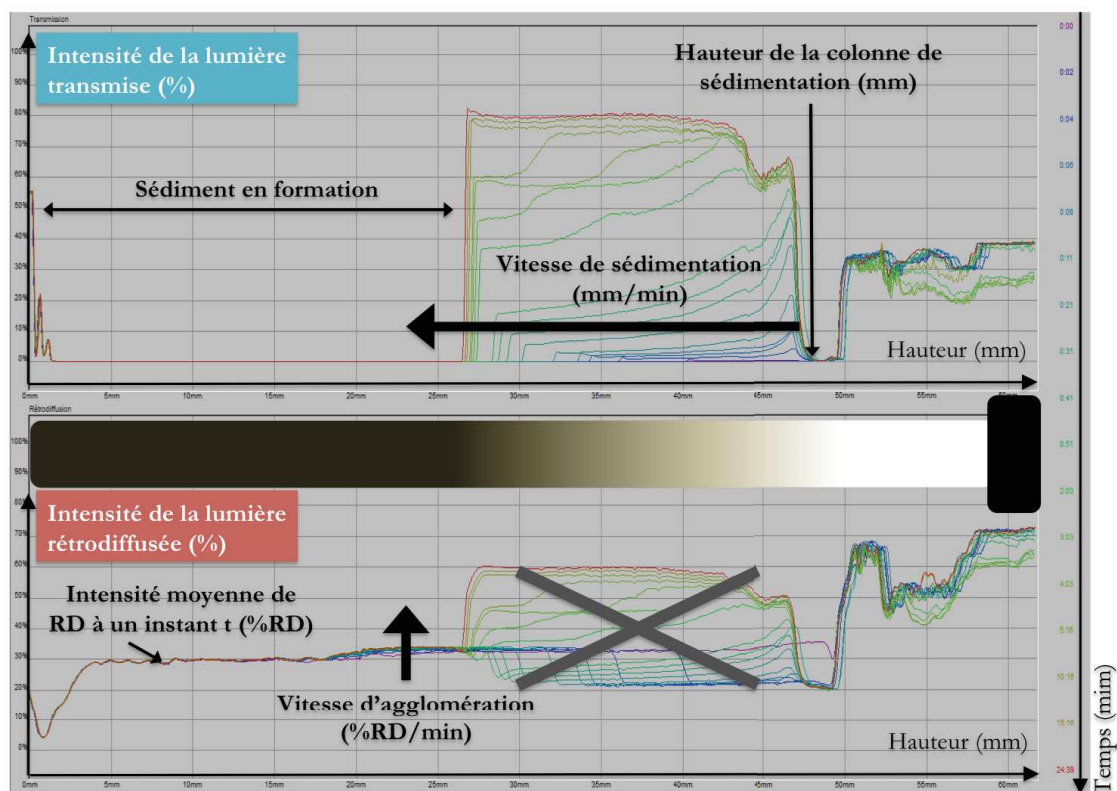


Figure IV.5 : Etude des paramètres liés à la formation du sédiment

Concernant la formation du sédiment, les deux profils (transmission et rétrodiffusion) peuvent être exploités. Sur le profil en rétrodiffusion, il peut être intéressant de déterminer le %RD moyen à $t=0$ (directement relié aux paramètres de concentration en solide et de taille des particules, comme nous venons de le voir), ou son évolution sur un intervalle de temps. On obtient également des informations sur l'organisation et la structuration des particules dans le sédiment. La hauteur du sédiment en formation et son évolution au cours du temps que l'on nommera « cinétique de sédimentation », exprimée en mm/min (Figure IV.5), seront préférentiellement mesurées sur les profils en transmission (car les variations sont plus nettes).

Pour évaluer la reproductibilité de ces analyses, deux sédiments, de composition différente (S8 et SL26), ont été arbitrairement choisis. Pour chacun d'eux, cinq analyses ont été effectuées, à 24h d'intervalle, sur des prises d'essais différentes mais dans les mêmes conditions expérimentales (fraction volumique, temps d'agitation, volume prélevé et temps de mesure constants), et par le même opérateur. Une fois les paramètres (ceux choisis précédemment) déterminés, les coefficients de variation (rapport entre l'écart-type et la moyenne des valeurs, exprimé en %) ont été calculés (Tableau IV.1). Les résultats révèlent des variations entre 2,9 et 17,7% pour ces deux sédiments.

CV (%)	Cinétique de clarification	%T à 24h	Cinétique de sédimentation	Hauteur relative de la colonne à 24h
S8	9,6	7,7	8,3	9,1
SL26	13,0	2,9	17,7	16,1
Eau déminéralisée	/	0,8	/	/
Eau de mer	/	1,1	/	/

Tableau IV.1 : Coefficients de variation retenus pour les paramètres proposés dans l'étude de la (re)sédimentation des particules

Des mesures réalisées à titre de comparaison sur de l'eau (eau de mer et eau déminéralisée) ont montré des variations relativement faibles, de l'ordre de 1%. Les variations plus importantes concernant les sédiments sont donc probablement dues à la forte hétérogénéité des sédiments, notamment lorsqu'ils présentent un mélange sable/limon, ce qui n'est pas le cas avec des échantillons liquides comme l'eau déminéralisée ou l'eau de mer qui sont, par nature, homogènes. Les barres d'erreur, les plus élevées observées dans le Tableau IV.1, seront appliquées aux autres sédiments.

IV.1.2. Identification des modes de sédimentation

Une fois la méthodologie d'analyse mise en place, le comportement macroscopique des sédiments portuaires a été appréhendé par l'identification des modes de sédimentation et l'évaluation de la répartition des fractions granulométriques dans la colonne de sédimentation.

Pour cela, les sédiments ont été mis en suspension dans de l'eau déminéralisée. Ce liquide porteur a été choisi initialement pour contrôler les caractéristiques du milieu porteur à une fraction volumique de 10%, correspondant à la concentration de sédiment ré-immersé en mer lors de procédés de dragage. La mesure est réalisée pour 7mL de cette suspension, pendant 30min ou 15min pour le sédiment S6 (sable de plage sédimentant très vite).

Les profils en transmission, qui permettent d'identifier les modes de sédimentation pour les cinq sédiments (S6, S8, SL26, SL44 et L84) sont présentés sur les Figure IV.6, Figure IV.7 et Figure IV.9.

La Figure IV.6 montre les profils obtenus pour les sédiments sableux S6 (sable de plage) et S8 (sédiment classé sableux). Les deux sédiments présentent le même comportement à la sédimentation. On observe une sédimentation par agglomération, c'est à dire une interface surnageant/sédiment non nette et une clarification progressive du surnageant. Cependant, ce dernier phénomène ne concerne que la fraction limoneuse, la fraction sableuse (mode à 200 μ m) sédimentant trop rapidement pour pouvoir déterminer son mode de sédimentation (Figure IV.6 cf. S6). En effet, les sédiments composés principalement d'une fraction sableuse (particules décantables >100 μ m), sédimentent trop vite pour que l'on puisse analyser le phénomène mis en jeu (probablement une sédimentation en masse) dans un intervalle de temps inférieur à 1 min (temps nécessaire pour un balayage optique de la cellule). Par contre, le surnageant est turbide, révélant la présence de particules de plus petites dimensions restant en suspension. Un prélèvement du surnageant (à t=5min) a été analysé par granulométrie laser, mettant en évidence la présence de supracolloïdes dont le mode principal est de 10 μ m (Figure IV.6 cf. S8).

Par ailleurs, l'aire massique (obtenue par calcul à partir des mesures de granulométrie) a été calculée et comparée aux aires massiques des fractions granulométriques présentées dans le chapitre III (cf. tableau de la Figure IV.8). On note une aire massique de 1,6m²/g dans le surnageant, confirmant donc la présence importante de particules <20 μ m (dont l'aire massique est de 2,3m²/g) avec quelques particules supracolloïdales de dimensions >20 μ m dont l'aire massique est de 0,2-0,3m²/g.

D'après ces premières observations, un schéma est proposé en bas de la Figure IV.6 pour représenter le comportement des particules supracolloïdales, dans le cas d'un échantillon sableux, qui adoptent un mode de sédimentation par agglomération ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée). En effet, les particules décantables sédimentent trop rapidement, laissant les fins supracolloïdes (particules unitaires ou agglomérées) et les colloïdes en suspension. Dans un souci de clarté, des schémas comparables seront, par la suite, systématiquement réalisés pour chaque sédiment étudié.

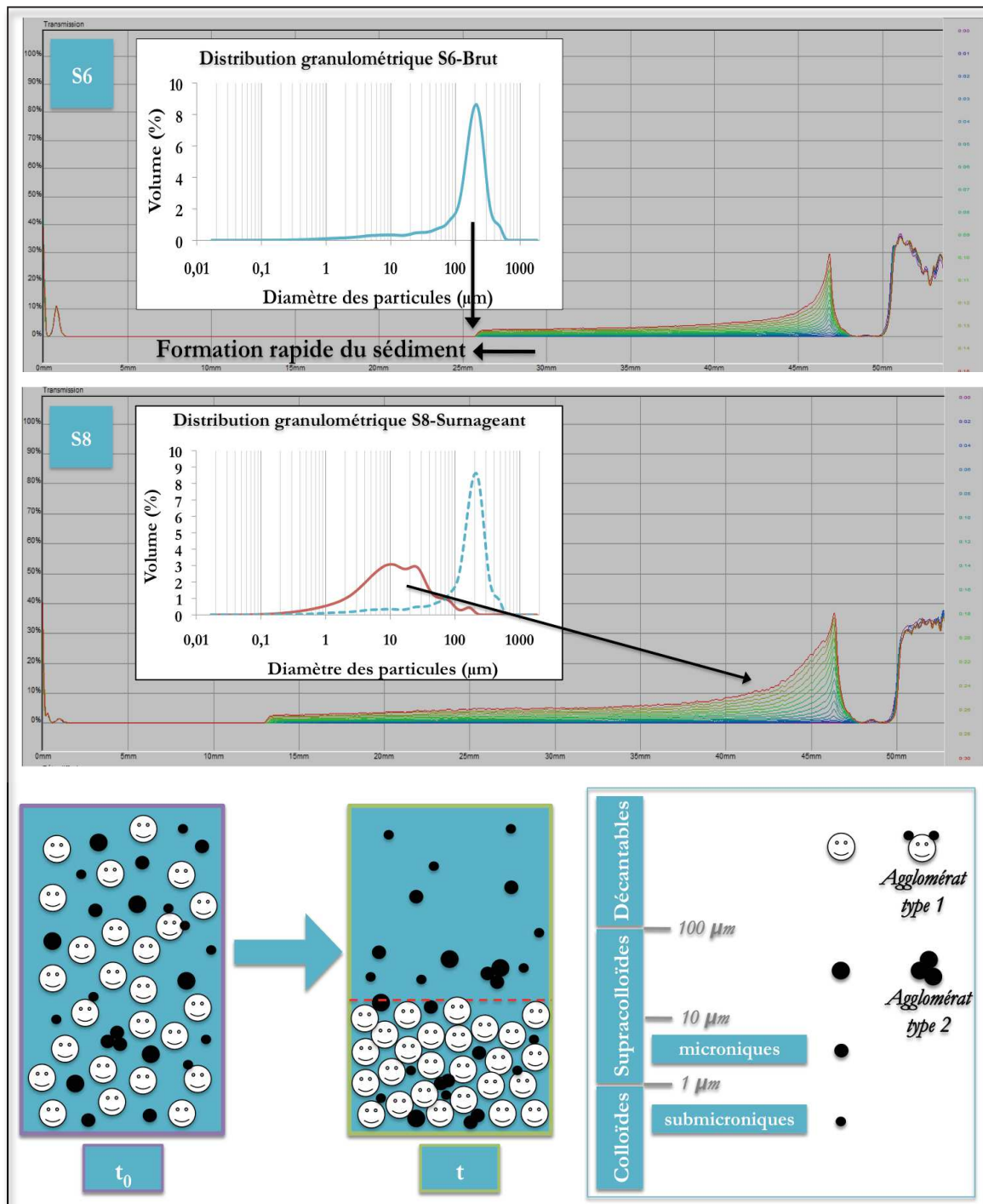


Figure IV.6 : Sédimentation par agglomération des particules supracolloïdales pour S6 et S8 ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée)

La Figure IV.7 représente le cas d'un sédiment sableux-vaseux, le sédiment SL26. Les profils en transmission montrent à la fois un mode de sédimentation par agglomération et un mode de sédimentation en masse. La sédimentation en masse est caractérisée par un front net entre le surnageant et le sédiment en formation et par son évolution progressive au cours du temps. Ce mode résulte de la sédimentation d'une suspension concentrée au point que chaque particule ou agglomérat soit proche ou en contact avec les entités adjacentes. D'après la littérature, les particules gardent les mêmes positions relatives, cependant, en se rapprochant du fond, elles seraient gênées dans leur mouvement et la vitesse de chute diminuerait [BLAZY et al., 1999].

La sédimentation en masse et celle par agglomération sont toutes deux parties prenantes du phénomène global de sédimentation, schématisé dans la Figure IV.7, par l'état de la suspension à l'instant initial t_0 et à un instant t donné. Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est probable que ce mode de sédimentation en masse existe aussi dans les sédiments sableux, mais il n'est pas identifiable car trop rapide.

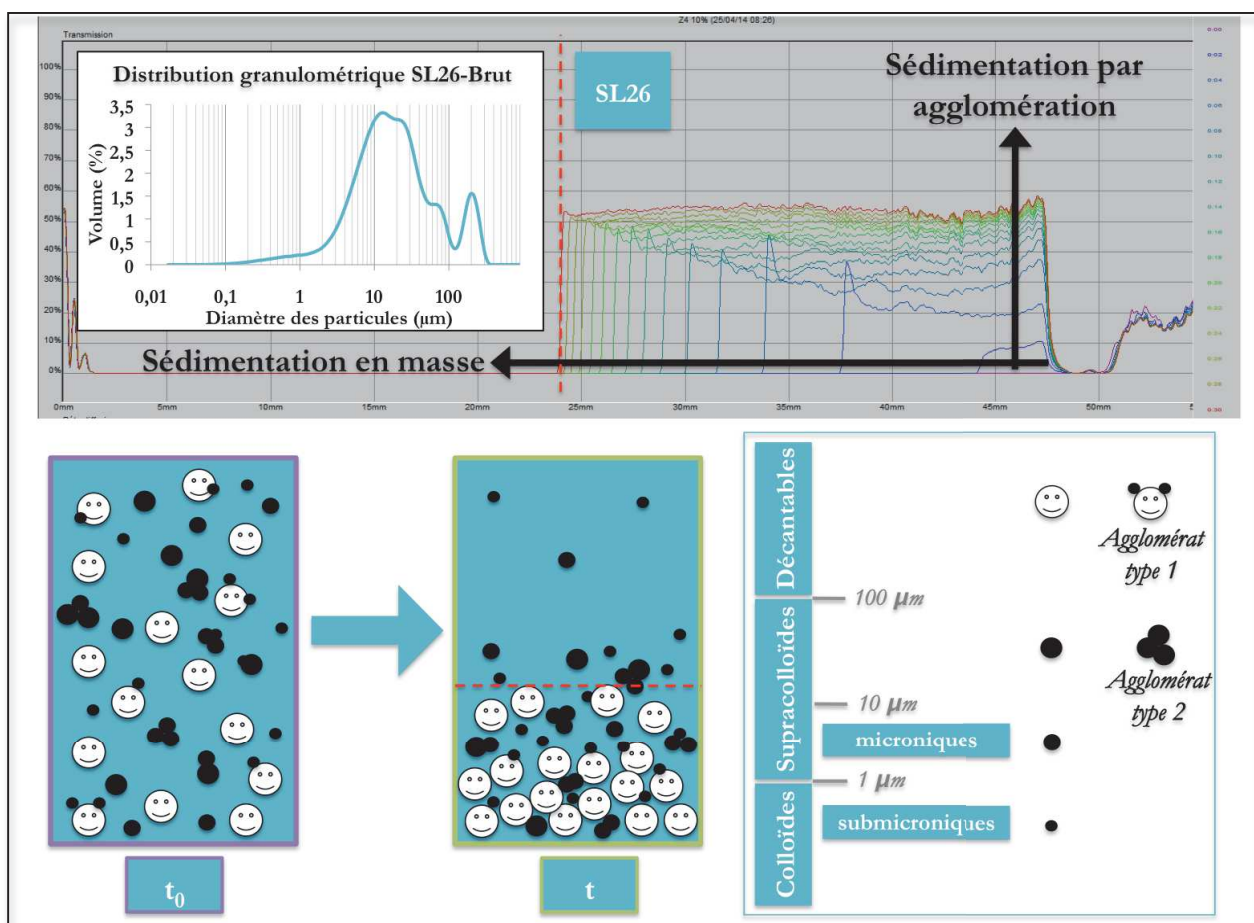


Figure IV.7 : Sédimentation en masse et par agglomération pour SL26 ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée)

La présence simultanée d'un mode de sédimentation par agglomération indique toutefois que les fins supracolloïdes et colloïdes restent, comme pour les sédiments sableux, en suspension dans le surnageant qui se clarifie peu à peu. Cela semble indiquer que les particules sont globalement peu en interaction les unes par rapport aux autres et libres dans leur mouvement (de chute).

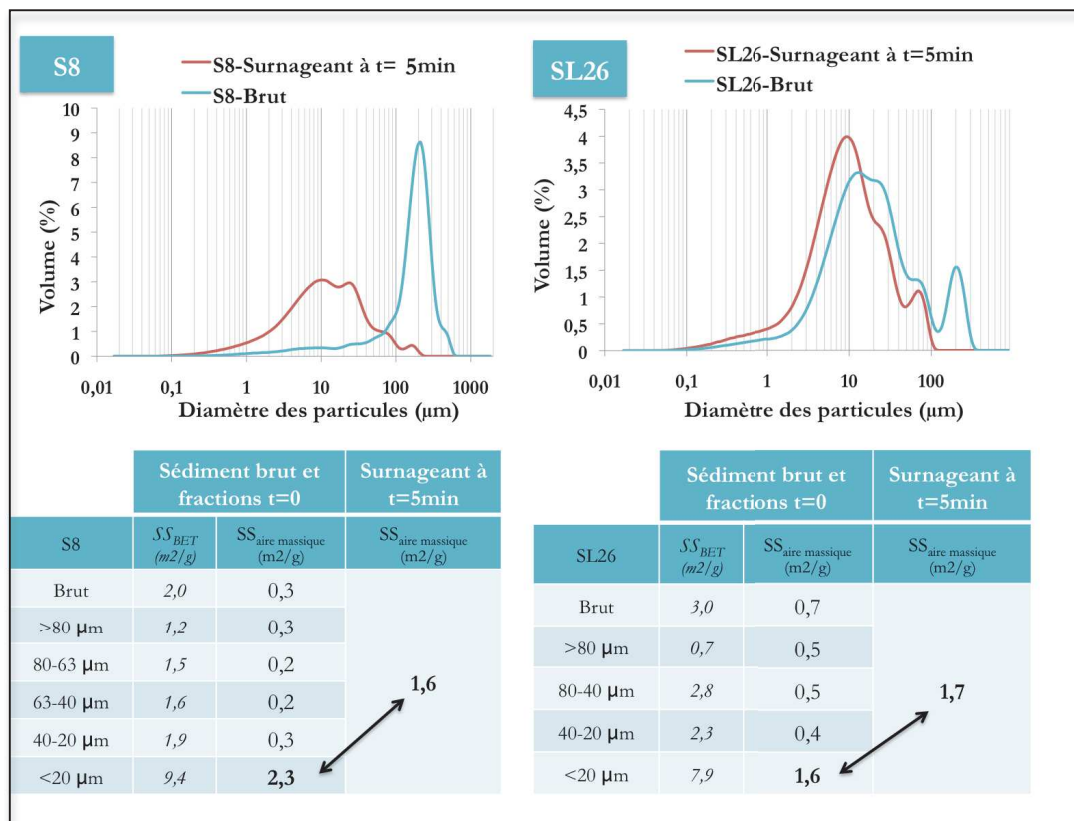


Figure IV.8 : Distributions granulométriques des surnageants à 5min (cycle 0) des sédiments S8 et SL26 et comparaison avec le sédiment brut et ses fractions granulométriques

D'après la Figure IV.8, le surnageant du sédiment SL26 (prélèvement effectué au-dessus du front à t=5min) est constitué de particules de dimension comparable à S8 (même mode principal à 10μm). De la même façon, l'aire massique de ce surnageant (1,7m²/g) correspond à l'aire massique de la fraction <20μm. Le schéma représentatif de ce comportement (sédimentation par agglomération et sédimentation en masse), proposé dans la Figure IV.7, montre que les particules décantables (>100μm) sédimentent plus ou moins rapidement, en même temps que les particules de plus petite taille (contrairement au cas précédent, les colloïdes et supracolloïdes peuvent être piégés par des phénomènes d'agglomération). Le surnageant est, dans ce cas, beaucoup plus clair avec, cependant, des fins colloïdes en suspension. Ceci peut être lié aux phénomènes d'agglomération identifiés dans le point III.1.5.2. Pour mémoire, les principaux agglomérats observés dans le sédiment SL26 peuvent être formés de particules submicroniques ou

microniques sur des supracolloïdes (agglomérat de type 1) ou des particules microniques et supracolloïdales agglomérées entre elles (agglomérat de type 2).

Les profils de transmission des sédiments SL44 et L84 ont été regroupés sur la Figure IV.9, car tous deux présentent le même comportement, une sédimentation en masse de toutes les particules. Les observations microscopiques avaient révélé un important comportement cohésif des particules (cf. III.1.4), les techniques physiques de dispersion (US) n'avaient pas eu autant d'impact sur la dispersion des particules que pour les sédiments S8 et SL26 (cf. III.1.5.2). Nous en avons déduit que les particules étaient soit agrégées soit fortement agglomérées (agglomérats de type 1 pour L84, de types 1 et 2 pour SL44). La sédimentation en masse observée ici est due aux fortes interactions interparticulaires, piégeant aussi les particules de dimension $<20\text{ }\mu\text{m}$ dans le sédiment (Figure IV.9). On observe donc l'évolution d'un front de sédimentation particulièrement net, permettant la formation d'un surnageant très clair. L'analyse granulométrique du surnageant n'a de ce fait pas pu être réalisée, le surnageant étant trop peu concentré en matière solide.

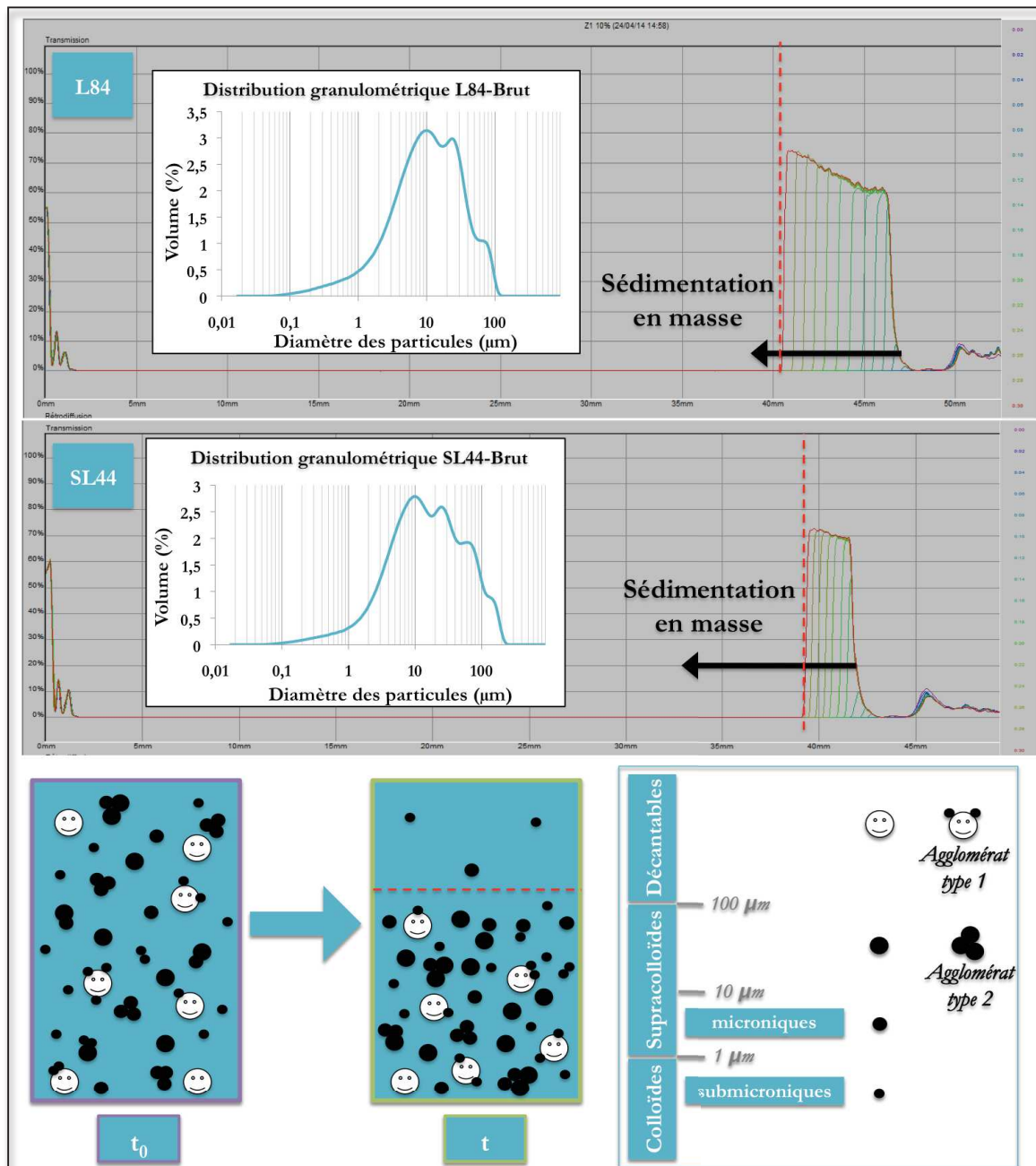


Figure IV.9 : Sédimentation en masse pour SL44 et L84 ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée)

Au regard de ces premiers résultats, il est intéressant de noter que les sédiments présentent tous un comportement global à la sédimentation, qui se compose de deux phénomènes distincts : la sédimentation en masse et celle par agglomération. Ces deux modes de sédimentation dépendent de la distribution granulométrique, et notamment du rapport volumique entre la vase (ici principalement des limons) et le sable.

En effet, les sédiments sableux (S6 et S8) présentent probablement un mode de sédimentation en masse très rapide (<1 min) concernant les particules décantables (qui constituent la majorité en fraction volumique) et un mode de sédimentation par agglomération pour les particules présentes

dans le surnageant (particules colloïdales et fins supracolloïdes). Les sédiments essentiellement vaseux (SL44 et L84) sont caractérisés par une sédimentation en masse (évolution d'un front de sédimentation net avec entraînement de toutes les particules). Le sédiment SL26, composé d'une fraction vaseuse moins importante, présente quant à lui les deux modes de sédimentation. On peut donc conclure que plus la proportion en limon augmente, plus le mode de sédimentation en masse est prépondérant, on peut d'ailleurs dire qu'il est le mode principal à partir de 44% volumique en limon (donc pour SL44 et L84). Ces comportements différenciés peuvent aussi très certainement être liés aux phénomènes d'agglomération qui augmentent avec la proportion de limon. Ce sont majoritairement des agglomérats de type 1 (particules submicroniques et microniques sur des supracolloïdes) pour L84 et de type 2 (particules microniques et supracolloïdales entre elles) pour les autres sédiments. Ils sont caractérisés par la présence de forces interparticulaires importantes, qui confèrent un caractère cohésif au sédiment en piégeant de plus en plus de particules.

IV.2. Impact de la remise en suspension

Dans le cadre des dragages portuaires, la stabilité physico-chimique des sédiments, notamment à l'échelle mésoscopique (organisation des particules, phénomènes interparticulaires) est, comme nous l'avons déjà mentionné, une problématique encore peu explorée. Après avoir décrit, dans la première partie de ce chapitre, le comportement global des sédiments, nous avons cherché à étudier l'impact de la remise en suspension sur les cinétiques de clarification et de (re-)sédimentation. Par ailleurs, l'influence de la fraction volumique de la suspension et de la force ionique sur ces cinétiques (cf. I.3), a également été appréhendée, ainsi que les phénomènes interparticulaires (agglomération/dispersion).

IV.2.1. Evolution des cinétiques de clarification et sédimentation

IV.2.1.1. Démarche expérimentale

Les conditions opératoires ont été décrites dans le chapitre II, cependant, la démarche expérimentale est rappelée ici pour bien comprendre les objectifs des expériences. Les analyses ont été réalisées sur des suspensions de sédiments, dont la fraction volumique est toujours fixée à 10%. Bien que le procédé de dragage portuaire ait lieu dans de l'eau de mer, nous avons choisi dans un premier temps de maintenir le choix de l'eau déminéralisée comme liquide porteur. L'eau de mer est non contrôlée, d'un point de vue chimique (ions et molécules en solution) mais également granulaire (colloïdes, matières en suspension,...), et cette variabilité peut rendre difficile les conclusions sur l'étude de la sédimentation des sédiments. L'impact de la salinité du liquide sera évalué par la suite.

La sédimentation de la suspension ainsi préparée correspond au cycle 0 de la Figure IV.10. Après le cycle 0, le même échantillon est soumis à une remise en suspension de surface, par un système d'agitation mécanique mis en place au sein même de la cellule d'analyse (cf. II.5.2) et le phénomène de re-sédimentation est alors analysé (Cycle 1). Puis l'échantillon est à nouveau remis en suspension, en profondeur cette fois (au sein du sédiment formé, à mi-hauteur) avant d'être une dernière fois analysé (Cycle 2). L'expérience permet ainsi d'évaluer l'impact sur la

sédimentation, de la remise en suspension, à différents niveaux, comme le ferait le courant (naturel ou généré par les bateaux) dans le port (remise en suspension des sédiments de surface) et la drague lors du procédé de dragage (remise en suspension en profondeur).

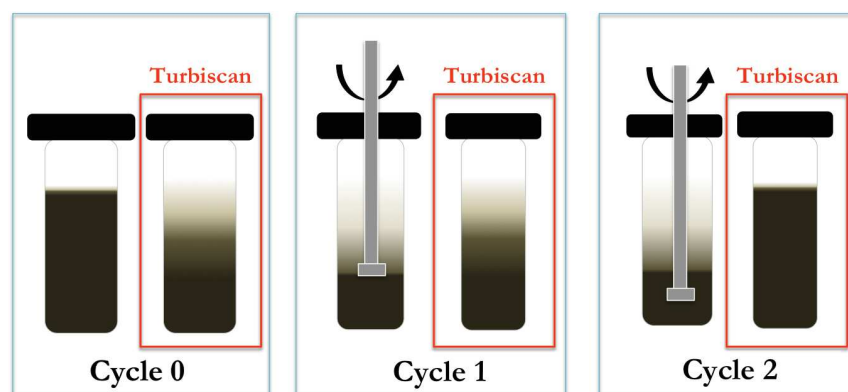


Figure IV.10 : Schéma représentatif de la remise en suspension des sédiments au sein de la cellule d'analyse du Turbiscan MA2000

IV.2.1.2. Cinétiques de clarification et sédimentation

Les résultats obtenus sur le sédiment SL26 sont présentés en détail pour comprendre la démarche suivie pour l'exploitation de l'évolution des profils. La Figure IV.11 décrit les profils bruts en transmission et en rétrodiffusion, correspondant à la superposition des données issues des trois cycles de mise et remise en suspension, ce qui représente un nombre conséquent de profils superposés.

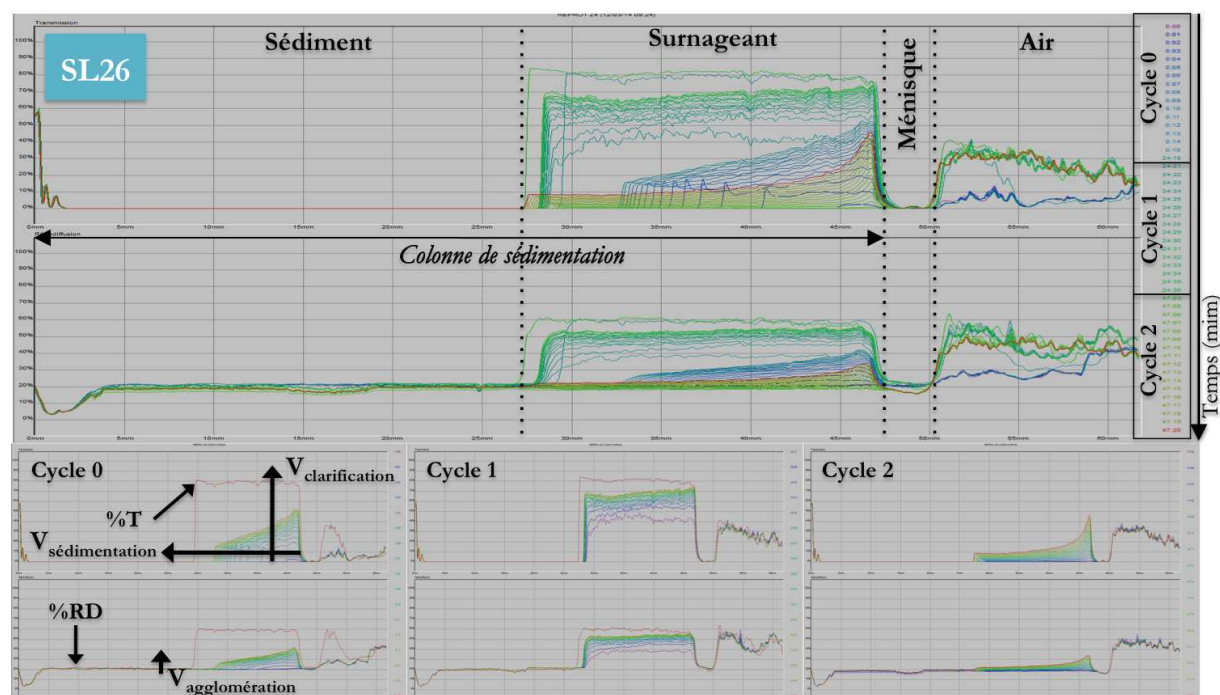


Figure IV.11 : SL26-Profiles en transmission et rétrodiffusion des trois cycles superposés et séparés et paramètres étudiés ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée)

Comme cela a été présenté dans le point IV.1, on observe la colonne de sédimentation, composée d'un sédiment en formation et d'un surnageant, qui évolue au cours du temps. Chaque profil correspond à un temps donné, dans le cycle 0, 1 ou 2. Pour exploiter ces profils, nous les avons présentés séparément en fonction des trois cycles de (re)mise en suspension (cycle 1 : 0-24h ; cycle 2 : 24-48h ; cycle 3 : 48-72h). Globalement, on constate que les cycles 0 et 2 sont semblables. On observe les modes de sédimentation en masse et par agglomération identifiés précédemment. Le cycle 1, en revanche, révèle principalement une clarification du surnageant qui est déjà très clair en début de cycle ; la remise en suspension de surface n'a donc permis de remettre en suspension que très peu de particules sédimentées lors du cycle 0. A partir de ces profils, les paramètres, choisis en fonction des phénomènes identifiés lors de la présente étude, sont mesurés. On peut citer : %T et %RD à 24h, hauteur du sédiment, cinétique de sédimentation (mm/min), cinétique de clarification (%T/min) et cinétique d'agglomération le cas échéant.

Pour déterminer les cinétiques de clarification et sédimentation sur les 30 premières minutes, on relève les %T en fonction du temps (clarification) et la hauteur du sédiment en formation en fonction du temps (sédimentation), directement sur les profils. Ces résultats sont présentés sur la Figure IV.12.

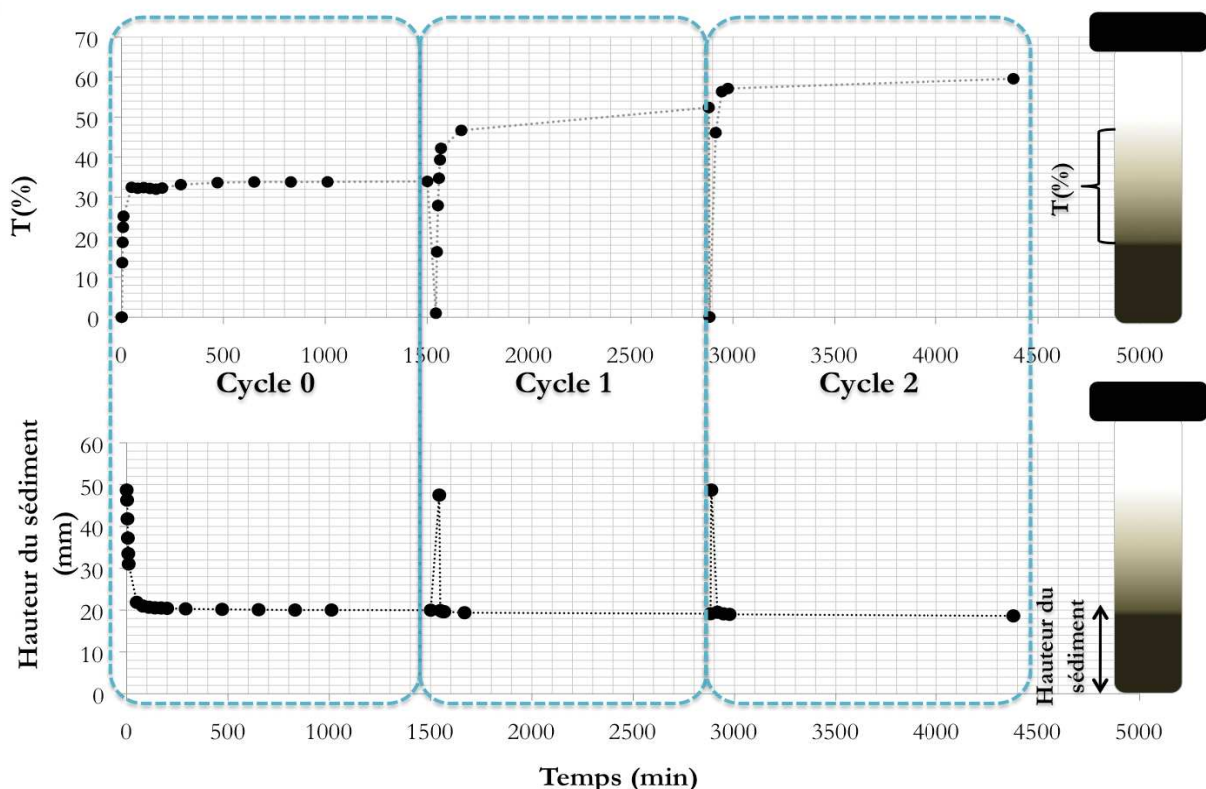


Figure IV.12 : Evolution du %T et $H_{\text{sédiment}}$ du sédiment SL26 et impact de la remise en suspension ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée)

Quel que soit le cycle de mise et remise en suspension, l'évolution des cinétiques de clarification et sédimentation est caractérisée par une pente plus ou moins importante sur les 30 premières minutes, puis un palier stable. Les pentes ont globalement la même allure, de même que les paliers qui représentent, dans un cas, le maximum de clarification du surnageant, et dans l'autre, la hauteur de sédiment en fin de sédimentation. En revanche, les paliers représentant la turbidité du surnageant n'ont pas la même valeur. Le surnageant reste turbide à la fin du cycle 0, puis se clarifie pendant le cycle 1 et encore plus après le cycle 2 ; on observe en effet un %T qui n'atteint, à $t=24h$, que 34% au cycle 0, alors qu'il est de 60% au cycle 2, se rapprochant fortement de la clarté de l'eau déminéralisée (88%). Les cycles 1 et 2 ne permettent donc pas de remettre en suspension toutes les particules présentes initialement dans la suspension (cycle 0).

Par ailleurs, on observe que le %RD est identique au début de chaque cycle, traduisant l'homogénéité et la stabilité dans la structure (dimension moyenne des particules et concentration volumique en solide) du sédiment. De la même façon, la hauteur du sédiment en formation à $t=24h$ est identique entre chaque cycle. Les remises en suspension effectuées dans cette étude n'ont visiblement pas d'impact significatif sur l'organisation et la structure du sédiment en formation au cours de la sédimentation.

A partir de ce graphe, les cinétiques sont ensuite déterminées en calculant la pente à l'origine. Les valeurs numériques sont données dans le Tableau IV.2. Tout d'abord, on remarque que les cinétiques de clarification sont identiques, traduisant probablement la présence des mêmes particules en suspension, même si d'un cycle à l'autre on a tendance à observer un surnageant de plus en plus clair, et donc, de moins en moins de particules en suspension. La cinétique de sédimentation des cycles 0 et 2 est semblable, mais celle du cycle 1 est environ trois fois supérieure aux deux autres. L'augmentation de la vitesse de sédimentation est peut-être due au mode de sédimentation qui est différent, à savoir une sédimentation individuelle engendrée par la faible fraction volumique en solide dans le surnageant (faible remise en suspension) ; les particules n'étant pas gênées les unes par rapport aux autres, elles sédimentent plus vite.

SL26						
σ_{ion} (mS) $\sigma_{ionED}=5\mu S$ $\sigma_{ionEM}=39mS$	Surnageant (%T _{eau déminéralisée} =88%)		Sédiment			
	%T (24h)	V _{clar} sur 30min (%/min)	%RD (t0)	V _{sed} (mm/min)	H _{sédiment} (mm)	
Cycle 0	10	34	3	27	2	20
Cycle 1		52	3	26	6	19
Cycle 2		60	2	27	1	19

Tableau IV.2 : Impact de la (re)mise en suspension (Cycles 0, 1 et 2) sur les paramètres liés à la clarification du surnageant et à la sédimentation des particules de SL26

Nous avons réalisé, de façon systématique, la même démarche analytique pour tous les sédiments. La Figure IV.13 décrit ainsi l'évolution des cinétiques de clarification et de sédimentation des sédiments S8, SL26, SL44 et L84 (le sédiment S6 n'a pas été superposé ici car les intervalles de temps ont été raccourcis du fait de la rapidité de sédimentation des particules) et le Tableau IV.3 répertorie l'ensemble des valeurs numériques.

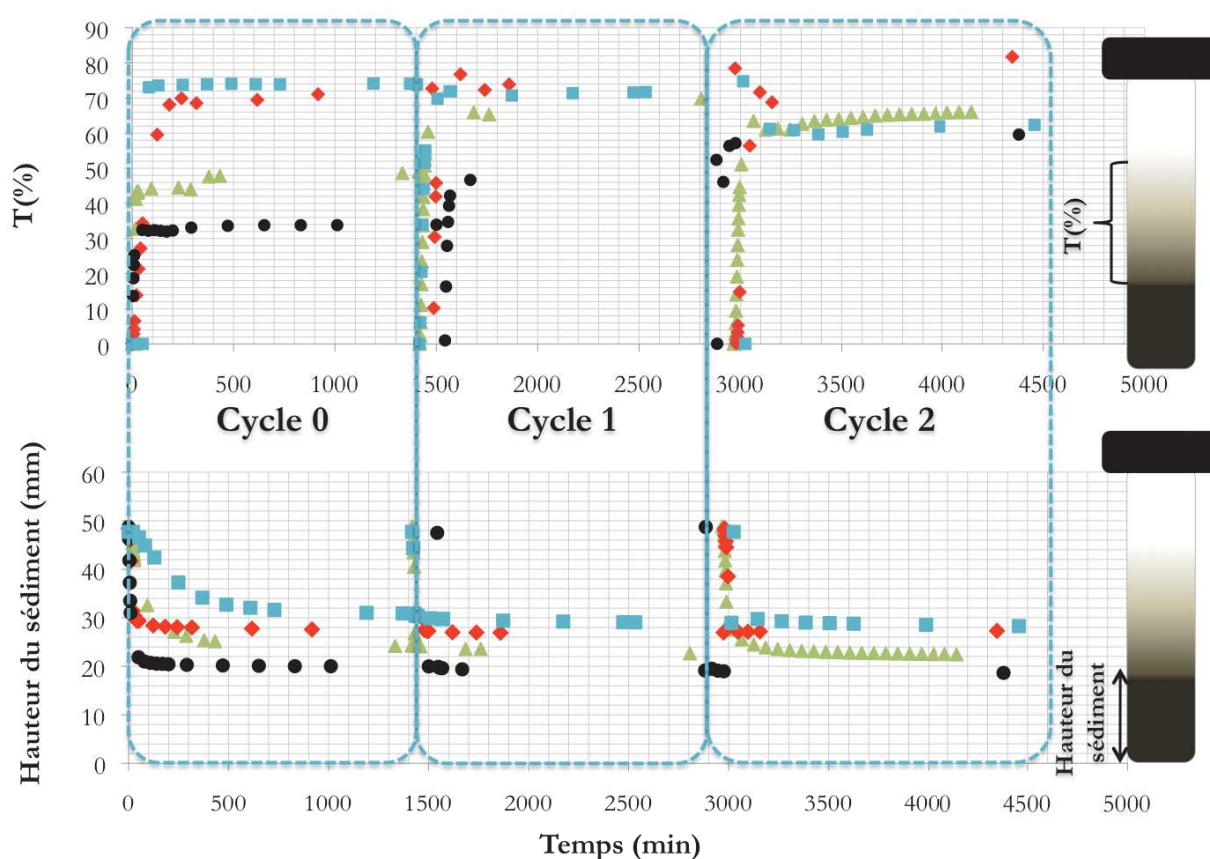


Figure IV.13 : Evolution du %T et H_{rel} des sédiments S8, SL26, SL44 et L84 et impact de la remise en suspension ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée)

Globalement, l'évolution des cinétiques est semblable entre les cycles et entre les sédiments. Les différences relevées concernent, là encore, la turbidité du surnageant et la valeur du palier correspondant à la hauteur du sédiment en fin de sédimentation. Ces deux paramètres dépendent donc du sédiment et du cycle de (re)mise en suspension.

D'après le Tableau IV.3, on constate que, comme pour le sédiment SL26, le %T à 24h augmente d'un cycle à l'autre, pour tous les sédiments sauf S8 où l'on observe une légère diminution au cycle 2. Le sédiment SL26 révèle cependant un surnageant plus turbide que les autres sédiments, quel que soit le cycle de (re)mise en suspension. L84 a également un surnageant turbide à la fin du cycle 0, mais qui se clarifie très nettement au cours des deux autres cycles pour atteindre des %T proche de ceux de l'eau déminéralisée alors que S8 et SL44 ont des surnageants relativement clairs quel que soit le cycle considéré (proche du %T de l'eau déminéralisée). On constate globalement que les cinétiques de clarification sont similaires avec une légère tendance à diminuer d'un cycle à l'autre, ce qui peut être dû au fait que les particules présentes dans le surnageant sont de plus faible dimension à chaque cycle. La cinétique élevée (10%/min) mesurée pour le cycle 0 du sédiment L84 est probablement dû au fort taux de limon, impliquant la présence d'interactions interparticulaires importantes dans le surnageant. Le remise en suspension n'a *à priori* que peu d'impact sur l'étude du surnageant.

			σ_{ion} (mS) $\sigma_{ionED}=5\mu S$ $\sigma_{ionEM}=39mS$	Surnageant (%T _{eau déminéralisée} =88%)		Sédiment		
				%T (24h)	V _{clar} sur 30min (%/min)	%RD (t0)	V _{sed} (mm/min)	H _{sédiment} (mm)
L84	Cycle 0	11		49	10	34	0,3	24
	Cycle 1			70	2	34	2	23
	Cycle 2			66	2	35	0,6	22
SL44	Cycle 0	13		74	2	30	0,1	31
	Cycle 1			75	2	30	2	29
	Cycle 2			82	1	33	0,6	28
SL26	Cycle 0	10		34	3	27	2	20
	Cycle 1			52	3	26	6	19
	Cycle 2			60	2	27	1	19
S8	Cycle 0	7		73	1	32	0,6	28
	Cycle 1			78	3	34	0,4	27
	Cycle 2			62	0,5	30	0,2	27

S6	Cycle 0			2	33	0,5	25
	Cycle 1	/	/	0,2	33	0,04	25
	Cycle 2			1	32	0,3	25

Tableau IV.3 : Impact de la (re)mise en suspension (Cycles 0, 1 et 2) sur les paramètres liés à la clarification du surnageant et à la sédimentation des particules

Concernant l'analyse des sédiments formés, on peut tout d'abord observer que le %RD est constant (environ 30%), quels que soient le sédiment et le cycle considérés. De plus, pour chaque sédiment, la hauteur relative du sédiment ne varie pas quel que soit le cycle, mais varie selon le sédiment de 19 à 31mm. Toujours pour chaque sédiment, la remise en suspension ne modifie pas la structure du sédiment formé en termes de dimension moyenne des particules (unitaires ou agglomérées) et de fraction volumique. Par ailleurs, la différence de composition (vase/sable) des échantillons n'influence que légèrement la hauteur finale (à 24h) du sédiment formé et ce, de façon non linéaire avec le %L. Ainsi, on relève une valeur moyenne de 24mm pour les sédiments de composition différente L84 et S6, et on observe des hauteurs de sédiment légèrement plus importantes (28mm en moyenne) pour les sédiments S8 et SL44. Le sédiment SL26 se différencie de ces sédiments par une hauteur plus faible (19mm), et comme nous l'avons déjà remarqué, un %RD plus faible (26%RD contre une moyenne de 32%RD pour les autres sédiments). Les valeurs du %T du surnageant étant en même temps plus faibles (turbidité plus importante) que celles des autres sédiments, on peut penser que, dans le cas du sédiment SL26, le sédiment est constitué de moins de matière solide donc une fraction volumique plus faible (et donc un %RD plus faible également).

En conclusion, le comportement à la sédimentation est composé de deux phénomènes relatifs à des populations granulaires : la sédimentation en masse et celle par agglomération. En effet, la prépondérance de la sédimentation en masse est directement liée à la composition du sédiment et notamment le %limon. Sur les 30 premières minutes environ, on observe un comportement dynamique rapide, après quoi le phénomène s'amortit et on observe un palier. Deux compartiments ont été étudiés : le surnageant (turbidité, cinétique de clarification) et la formation d'un sédiment (%RD, cinétique de sédimentation et hauteur du sédiment formé).

Concernant le sédiment et sa formation, le sédiment SL26 montre un comportement différent des autres sédiments, avec une vitesse de sédimentation plus élevée et un signal de rétrodiffusion plus faible, lié à une diminution de la fraction volumique en solide (beaucoup de particules restant dans le surnageant). Les autres sédiments présentent des similitudes dans l'ensemble des résultats.

Le %RD à t_0 et la hauteur du sédiment formé à t_{24h} indiquent que les sédiments formés ont la même organisation granulaire en termes de dimension particulaire et concentration volumique en solide, la remise en suspension n'ayant aucune influence sur cela. Elle n'influence que légèrement la cinétique de sédimentation des sédiments vaseux et sableux-vaseux ; les cinétiques des deux autres cycles des sédiments L84, SL44, S6 et S8 sont globalement similaires.

Les résultats obtenus ici ne semblent pas être liés aux caractéristiques granulaires des sédiments. Les sédiments L84 et SL26 ont un comportement similaire, et le sédiment SL44 a un comportement à la (re)sédimentation proche des sédiments sableux comme S8. En revanche, il semble que la situation géographique ait un impact, les sédiments L84 et SL26 ont le point commun d'être situés dans des zones « statiques » (peu de passages de bateaux, et peu d'influence du courant), contrairement aux sédiments S8 et SL44 qui sont situés dans des zones « dynamiques », au milieu de chenaux caractérisés par de nombreux mouvements (courant et passage de bateaux).

IV.2.1.3. Identification des phénomènes d'agglomération dans la colonne de sédimentation

Il est également possible de mettre en évidence, dans l'évolution des profils de rétrodiffusion par exemple, des phénomènes d'agglomération et/ou de dispersion. En effet, comme nous avons pu le voir dans le point II.5.1, l'intensité du signal rétrodiffusé est inversement proportionnelle à la taille des particules et proportionnelle à la fraction volumique. Lorsque le signal de rétrodiffusion ou de transmission ne varie pas en fonction de la hauteur de la colonne pour un temps donné (profil horizontal), mais se translate vers le haut (cf. Figure IV.5) au cours du temps, on observe un phénomène naissant d'agglomération sans qu'il y ait migration des particules vers le bas de la cellule (si le signal se translatait vers des %RD plus faibles, on observerait alors un phénomène de dispersion).

La Figure IV.14 décrit l'évolution des profils de rétrodiffusion seulement pour les sédiments présentant des variations, c'est-à-dire les sédiments L84 et S8. Comme on peut le voir sur la Figure IV.5, il se peut que la variation du %RD traduisant l'agglomération ou la dispersion des particules/agglomérats concerne uniquement le haut (à environ 40mm, soit 10mm sous la surface) ou le bas (environ 10mm) de la zone correspondant à la formation du sédiment. Ainsi, la Figure IV.14 représente l'évolution du %RD dans le haut du sédiment en formation lors du cycle 0 pour S8, et celle de L84 (haut et bas du sédiment en formation).

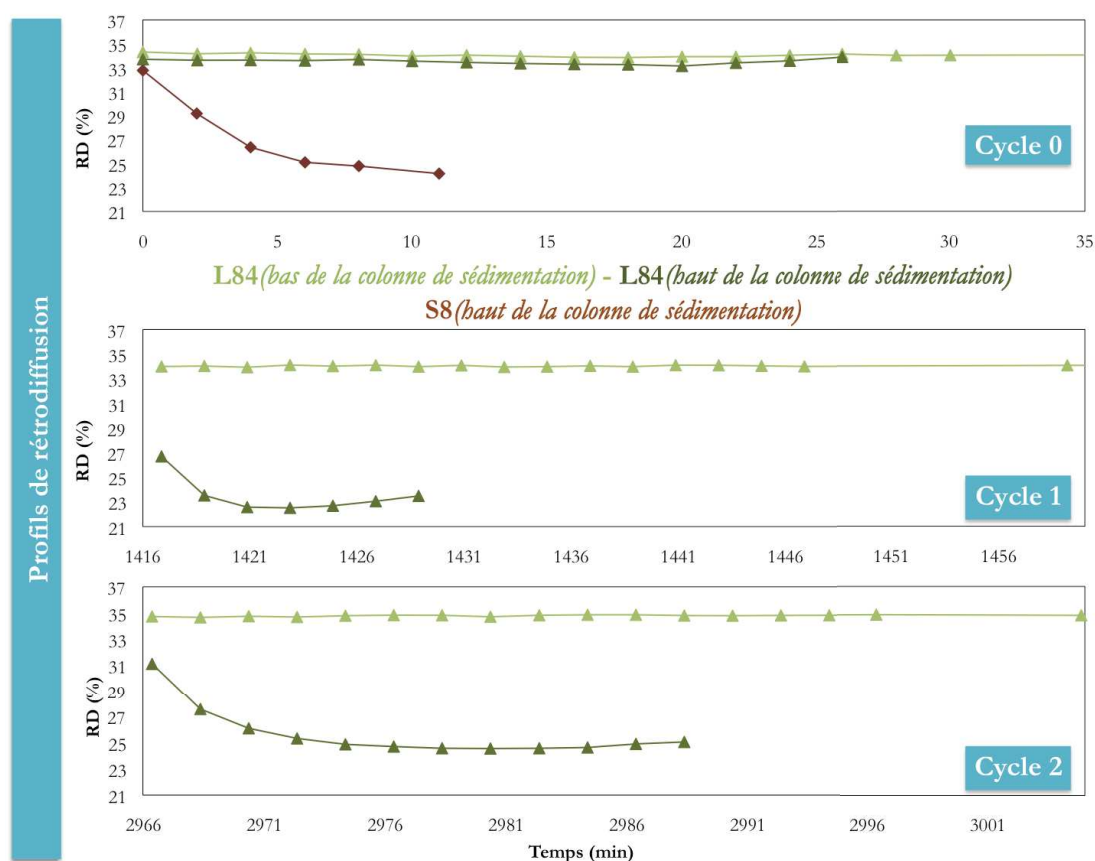


Figure IV.14 : Evolution des profils de rétrodiffusion et identification des phénomènes interparticulaires ($\Phi_v=10\%$; eau déminéralisée)

Dans le cas du sédiment sableux S8, on observe une diminution du %RD dans le haut du sédiment en formation, uniquement lors du cycle 0, traduisant un phénomène d'agglomération naissant. Pour le sédiment le plus vaseux, L84, on observe également une diminution du %RD dans le haut du sédiment en formation seulement, lors des cycles 1 et 2.

Pour L84, le cycle 0 est caractérisé par un comportement en masse important, les particules les plus grosses (particules décantables et supracolloïdales) entraînant les plus fines (colloïdes et particules microniques). En revanche, lors des cycles 1 et 2, moins de particules sont remises en suspension, laissant ainsi dans le haut du sédiment en formation des particules plus fines, sujettes aux forces interparticulaires comme l'agglomération, ces mêmes particules qui sont impliquées dans les agglomérats identifiés dans le point III.1.5.1.

Le sédiment S8 est caractérisé par une sédimentation par agglomération, les particules décantables sédimentant très rapidement et laissant en suspension les particules impliquée dans les agglomérats de type 1 et 2. Les cycles 1 et 2 ont précédemment montré que dans le cas du S8, il y a peu de particules remises en suspension, et donc moins de possibilité d'agglomération.

Le sédiment en formation peut être à l'origine de phénomènes interparticulaires comme l'agglomération et la dispersion des particules. Le chapitre III décrivait deux types d'agglomérats que les travaux avaient permis d'identifier : les agglomérats de type 1 (particules submicroniques et microniques sur des supracolloïdes) et les agglomérats de type 2 (particules microniques et supracolloïdales entre elles). Nous venons de voir que la remise en suspension des sédiments a un impact sur ces phénomènes, principalement dans le haut du sédiment en formation et pour les sédiments composés en majorité de sable ou de limon. Les phénomènes d'agglomération/dispersion ne semblent donc pas influencés ni par la composition en limon, ni par le mode de sédimentation, mais plutôt par la quantité et la granulométrie des particules remises en suspension. S'il y a trop de particules en suspension, les particules s'entraînent mutuellement et sédimentent rapidement. A l'inverse, s'il y a trop peu de particules, il y a moins d'interactions interparticulaires et donc moins d'agglomération.

IV.2.2. Influence de la fraction volumique

Après avoir appréhendé les cinétiques de clarification et sédimentation en fixant la force ionique du milieu et la fraction volumique (10%), l'influence de ces deux paramètres a été étudiée. Nous venons de voir que les interactions interparticulaires peuvent être influencées par la quantité de particules présentes dans la colonne de sédimentation, soit la fraction volumique en solide. Pour évaluer plus précisément l'impact de la fraction volumique sur le comportement à la (re)sédimentation des sédiments, nous avons réalisé des mesures au Turbiscan MA 2000 sur les sédiments à 1 et 10% en fraction volumique pendant 30 min (Figure IV.15).

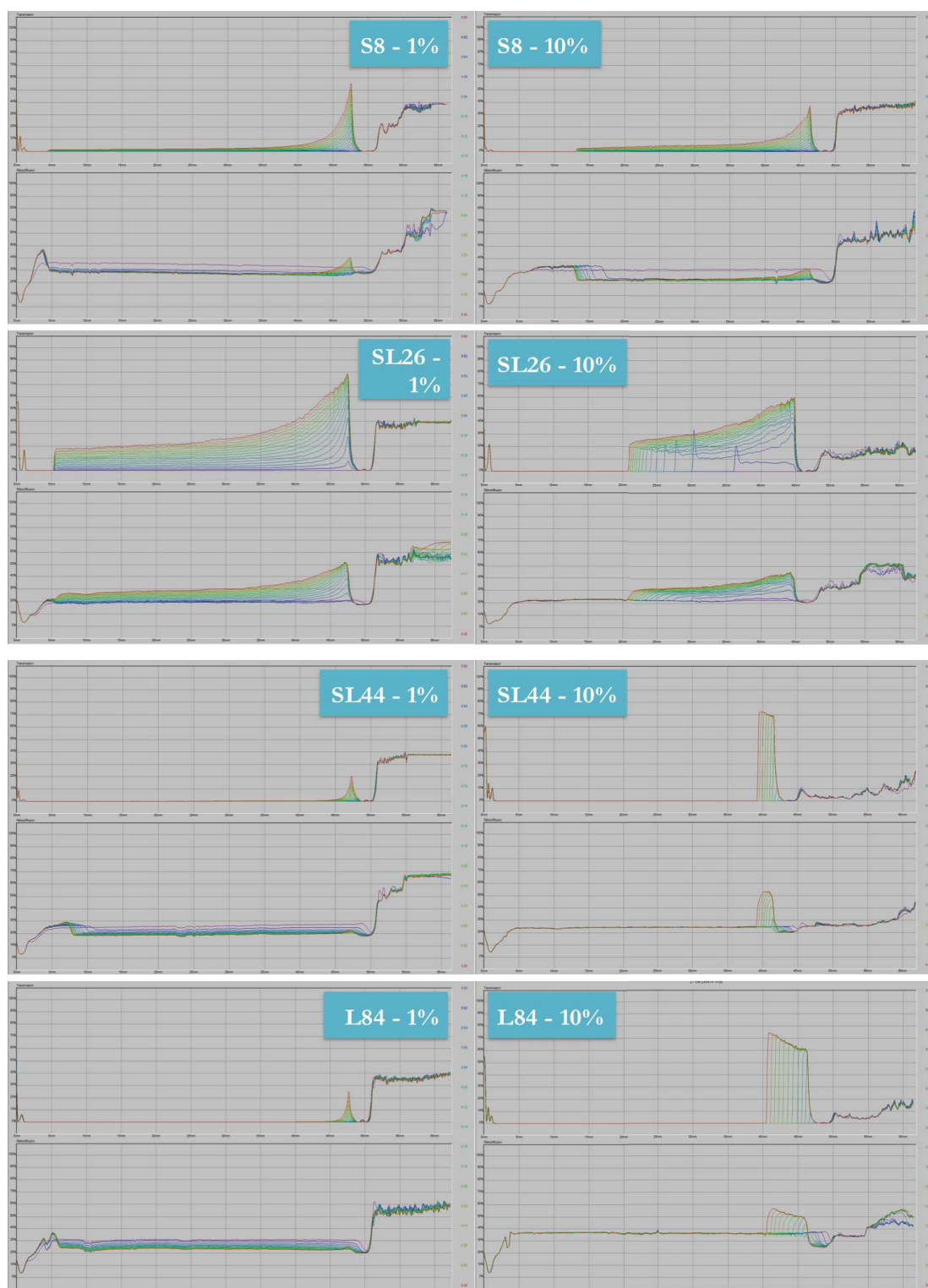


Figure IV.15 : Influence de la fraction volumique sur les profils de transmission et rétrodiffusion (eau déminéralisée)

On peut tout d'abord remarquer, d'après cette figure, que la fraction volumique a un impact sur le mode de sédimentation. En effet, pour les sédiments vaseux (L84 et SL44) qui présentaient un mode de sédimentation en masse à 10% (Figure IV.9), on observe une sédimentation par

agglomération pour une fraction volumique plus faible (1%). Le pourcentage de transmission dans le surnageant, à 30 min, est nettement plus élevé à 10% en fraction volumique (61 et 69%T) qu'à 1% (10 et 8%T) (Tableau IV.4). Pour une fraction volumique élevée, les particules s'entraînent mutuellement de par leur proximité (sédimentation en masse), laissant peu de particules en suspension et donc une transmission élevée dans le surnageant. A l'inverse, quand la fraction volumique est plus faible, les particules ont peu d'interaction entre elles et sédimentent donc de façon individuelle. Dans le cas de sédiments contenant une fraction importante de colloïdes et supracolloïdes, comme L84 et SL44, ces particules restent en suspension plus longtemps, ce qui diminue la valeur des cinétiques de clarification (respectivement 0,6 et 0,3%T/min à 1% contre 15 et 17%/min à 10%) (Tableau IV.4 et Figure IV.16).

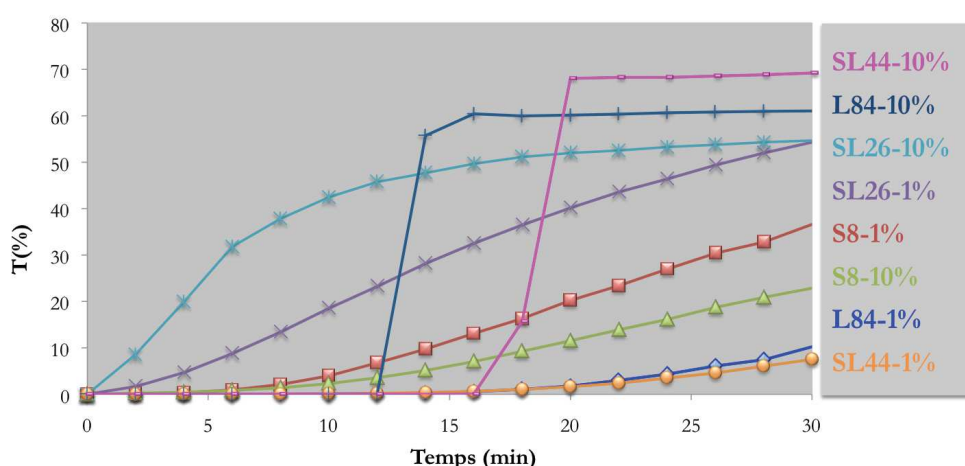


Figure IV.16 : Influence de la fraction volumique sur la variation du %T du surnageant en fonction du temps (eau déminéralisée)

On observe le même impact sur le sédiment SL26 qui affiche un mode de sédimentation principalement par agglomération à 1% (à 10% il présentait une sédimentation par agglomération et en masse). On constate ainsi une cinétique de clarification différente (Tableau IV.4 et Figure IV.16), mais à 30 min les surnageants à 1 et 10% ont la même turbidité (environ 50%T). Pour le sédiment S8, l'impact de la fraction volumique est moins significatif. Le mode de sédimentation est le même à 1 et 10% (Figure IV.15) et les cinétiques de clarification sont similaires (Tableau IV.4 et Figure IV.16). En bref, les changements sont ici aussi liés aux interactions interparticulaires qui sont peu présentes dans les sédiments sableux (donc peu de variation), à l'inverse des sédiments vaseux pour lesquelles les interactions interparticulaires varient en fonction de la concentration en particules.

	σ_{ion} (mS) $\sigma_{ionED}=5\mu S$ $\sigma_{ionEM}=39mS$	Surnageant (%T _{eau déminéralisée} =88%)		Sédiment	
		%T (30min)	V _{clar} sur 15min (%/min)	%RD (t0)	V _{agg} (%RD/min)
L84-1%	2,0	10	0,6	31	0,2
L84-10%	11,1	61	15	36	/
SL44-1%	2,4	8	0,3	26	0,2
SL44-10%	12,8	69	17	24	0,1
SL26-1%	1,5	53	1,9	20	/
SL26-10%	9,4	55	5	20	/
S8-1%	1,0	37	1,1	35	0,1
S8-10%	6,9	23	0,6	30	0,1 (sédiment) 0,5 (surnageant)

Tableau IV.4 : Impact de la fraction volumique sur les paramètres liés à la clarification du surnageant et à la sédimentation des particules

Les cinétiques de sédimentation à 1% ne sont pas exploitables, le phénomène principal est la clarification du surnageant. Nous avons donc relevé le signal rétrodiffusé initial et dans les cas où ce signal évolue au cours du temps, nous avons déterminé la cinétique d'agglomération (Tableau IV.4). Si l'on tient compte des incertitudes, le signal initial est, contre toute attente (équation II.5.1), globalement similaire d'une fraction volumique à une autre, ce qui signifie que la fraction volumique n'a pas d'impact sur l'arrangement granulaire du sédiment.

Pour compléter cette étude sur l'influence de la fraction volumique, nous avons fait les mesures sur deux suspensions supplémentaires pour le sédiment SL26 : 2 et 15% (

Tableau IV.5 et Figure IV.17). A 10 et 15%, l'impact sur les cinétiques de clarification est identique. A 1 et 2%, les comportements sont très proches, la cinétique de clarification étant légèrement plus faible à 2% et le surnageant plus turbide (29%T contre 53%T à 1%). L'influence de la fraction volumique semble donc être significative pour des variations d'un ordre de grandeur (1/2% à 10/15%).

	σ_{ion} (mS) $\sigma_{ionED}=5\mu S$ $\sigma_{ionEM}=39mS$	SL26			
		Surnageant (%T _{eau déminéralisée} =88%)		Sédiment	
		%T (30min)	V _{clar} sur 15min (%/min)	%RD (t0)	H _{séd} à 30min (mm)
Φ_v 1%	1,5	53	2	20	5
Φ_v 2%	2,1	29	1	18	6
Φ_v 10%	9,4	55	5	20	25
Φ_v 15%	10,7	53	5	22	22

Tableau IV.5 : Impact de la fraction volumique sur les paramètres liés à la clarification du surnageant et à la sédimentation des particules

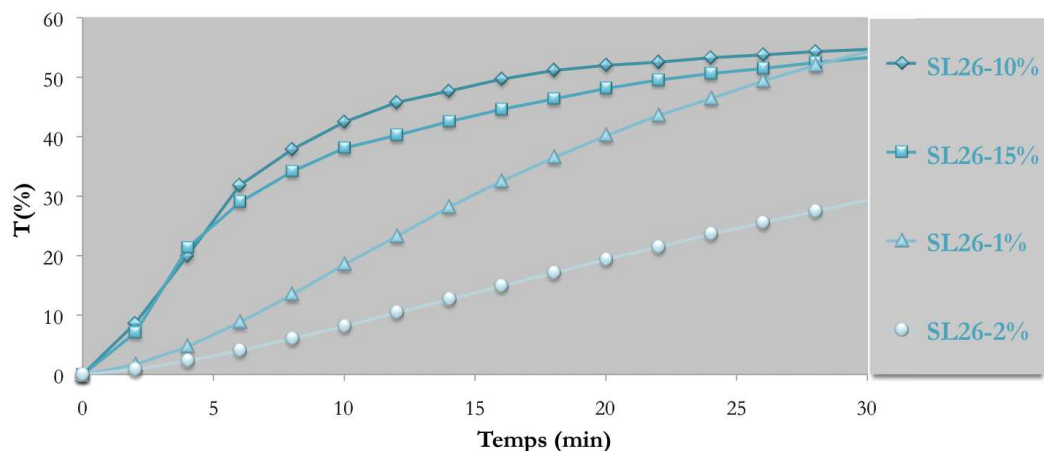


Figure IV.17 : Influence de la fraction volumique sur les cinétiques de clarification du surnageant SL26 (eau déminéralisée)

IV.2.3. Influence de la force ionique

Afin d'évaluer l'influence de la force ionique du milieu, des suspensions du sédiment SL26 aux quatre fractions volumiques étudiées précédemment dans l'eau déminéralisée ($\sigma_{\text{ionED}}=5\mu\text{S.cm}^{-1}$), ont été réalisées également dans de l'eau de mer prélevée en Méditerranée à proximité de Port-Camargue ($\sigma_{\text{ionEM}}=39\text{mS.cm}^{-1}$). Les profils obtenus sont présentés sur la même figure que ceux obtenus dans l'eau déminéralisée dans la Figure IV.18. La force ionique n'a pas d'influence sur le mode de sédimentation. On observe les mêmes modes de sédimentation quelle que soit l'eau utilisée comme liquide porteur.

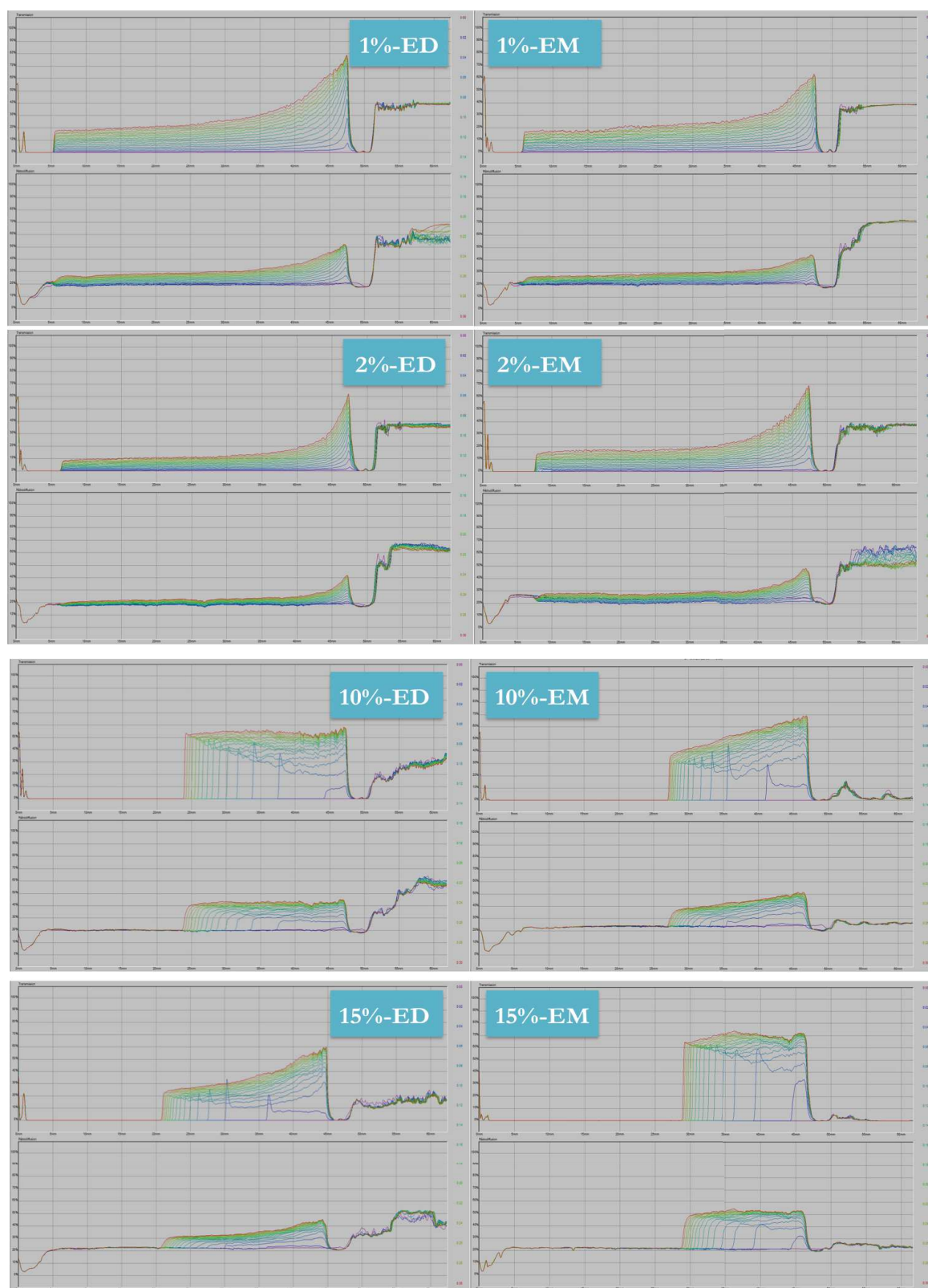


Figure IV.18 : Influence de la force ionique du milieu sur l'évolution des profils de transmission et rétrodiffusion au cours du temps

Le Tableau IV.6 indique plus précisément les valeurs des paramètres relatifs aux sédiments et aux surnageants. A l'exception de la fraction volumique 1%, l'utilisation de l'eau de mer comme

liquide porteur engendre une augmentation du %T dans le surnageant à 24h ainsi que de la cinétique de clarification.

	SL26				
	σ_{ion} (mS) $\sigma_{ionED}=5\mu S$ $\sigma_{ionEM}=39mS$	Surnageant (%T _{eau déminéralisée} =88%) (%T _{eau de mer} =86%)		Sédiment	
		%T (30min)	V _{clar} sur 15min (%/min)	%RD (t0)	H _{séd} à 30min (mm)
Φ_v 1% ED	1,5	53	2	20	5
Φ_v 1% EM	51,2	43	1,4	21	5
Φ_v 2% ED	2,1	29	1	18	6
Φ_v 2% EM	52,0	43	1,5	24	7
Φ_v 10% ED	9,7	55	5	20	25
Φ_v 10% EM	49,8	65	8,5	24	26
Φ_v 15% ED	10,7	53	5	22	22
Φ_v 15% EM	50,1	72	11,4	22	27

Tableau IV.6 : Impact de la force ionique sur les paramètres liés à la clarification du surnageant et à la sédimentation des particules

En effet, l'eau de mer a une conductivité ionique plus importante, la double couche ionique est donc comprimée et l'agglomération favorisée (cf. I.2.2.4) ; les agglomérats sédimentent plus rapidement, expliquant une clarification plus importante du surnageant. Par ailleurs, la stabilité du signal en rétrodiffusion montre, là encore, que la structure du sédiment n'est pas affectée par le changement de milieu.

Conclusion

La problématique de ces travaux était d'appréhender le comportement à la re-sédimentation des sédiments portuaires aussi bien à l'échelle macroscopique que mésoscopique (celle des agglomérats). La stratégie mise en œuvre pour résoudre cette problématique a reposé sur l'étude de la stabilité physico-chimique des particules dans la colonne de sédimentation et de l'impact de la remise en suspension des particules.

Les premières analyses ont permis de définir les modes de sédimentation des sédiments étudiés. Parmi les cinq sédiments, deux modes de sédimentation ont été observés (seuls ou simultanément) : la sédimentation en masse, caractérisée par l'entraînement des particules les unes par rapport aux autres (évolution d'un front net de sédimentation) piégeant même les plus fines ($<20\mu\text{m}$), et la sédimentation par agglomération, caractérisée par une clarification progressive du surnageant composé de colloïdes et fins supracolloïdes ($<80\mu\text{m}$). Nous avons constaté que le mode de sédimentation dépend du rapport vase/sable : plus ce rapport augmente (fraction vaseuse devenant prédominante) plus la sédimentation en masse devient prépondérante. Mais nous avons également vu, dans un deuxième temps, que la fraction volumique en solide pouvait avoir un impact sur le mode de sédimentation. Aussi, quelle que soit la composition en vase du sédiment, pour des fractions volumiques en dessous de 10% le mode de sédimentation par agglomération redevient prépondérant.

La colonne de sédimentation peut être le lieu de phénomènes interparticulaires tels que l'agglomération et la dispersion des particules. Nous avons pu mettre en évidence un lien entre les modes de sédimentation, la distribution granulométrique du sédiment et les phénomènes d'agglomération/dispersion, relatifs à l'existence d'interactions interparticulaires plus ou moins importantes.

Les résultats ont montré que, dans le cas des sédiments sableux (sédimentation par agglomération), le haut du sédiment en formation était caractérisé par un phénomène d'agglomération naissant (variation du %RD). De plus, les distributions granulométriques des surnageants ont révélé la présence de particules microniques et supracolloïdales, responsables de la formation d'agglomérats de type 1 et 2 (cf. III.1.5). Dans ce cas, il a également été constaté que la diminution de la fraction volumique ne favorisait pas les phénomènes d'agglomération, du fait d'une proximité des particules moins importante (moins d'interactions interparticulaires).

Dans le cas des sédiments contenant une fraction vaseuse importante, le mode de sédimentation en masse engendre une sédimentation rapide, piégeant toutes les particules. Le surnageant montre tout de même une cinétique de clarification élevée, traduisant des phénomènes d'agglomération entre les particules restantes en suspension. De la même façon, lorsque la fraction volumique en solide diminue, les particules adoptent un comportement individuel, les plus fines ne sont donc plus piégées par les phénomènes d'agglomération.

Dans ces deux cas (sédiments sableux et vaseux), la force ionique du milieu a justement un impact sur le phénomène d'agglomération. Il est bien connu que, pour une force ionique élevée, la double couche ionique des particules est comprimée (cf. I.4.1.2.b) et l'agglomération est favorisée. Aussi, l'utilisation de l'eau de mer comme liquide porteur (par rapport à l'eau déminéralisée) entraîne une diminution de la turbidité du surnageant.

Dans un troisième temps, l'étude de l'impact de la remise en suspension des sédiments sur les cinétiques de clarification et de sédimentation a mis en évidence (quel que soit le sédiment considéré) deux comportements : un comportement dynamique rapide, où les particules sédimentent plus ou moins rapidement, suivi d'un palier traduisant la clarification progressive du surnageant. La remise en suspension des particules n'a que peu d'impact sur ces comportements. En effet, le protocole expérimental mis en place ne remet que peu de particules en suspension, les surnageants se clarifient donc progressivement d'un cycle à l'autre (la turbidité dépendant du sédiment). Cela entraîne globalement une diminution de la cinétique de sédimentation pour les sédiments présentant un mode de sédimentation par agglomération (diminution de la distribution granulométrique des particules composant le surnageant), mais une augmentation de cette cinétique pour les sédiments vaseux (dont le caractère cohésif avait été observé dans le chapitre III ; les particules n'étant plus entraînées/piégées comme dans le premier cycle de remise en suspension, les phénomènes d'agglomération sont donc favorisés). Par ailleurs, la structure (en termes de dimension et de fraction volumique en solide) du sédiment formé reste inchangé quelles que soient l'intensité de remise en suspension (de surface ou en profondeur), mais aussi la force ionique ou même la fraction volumique.

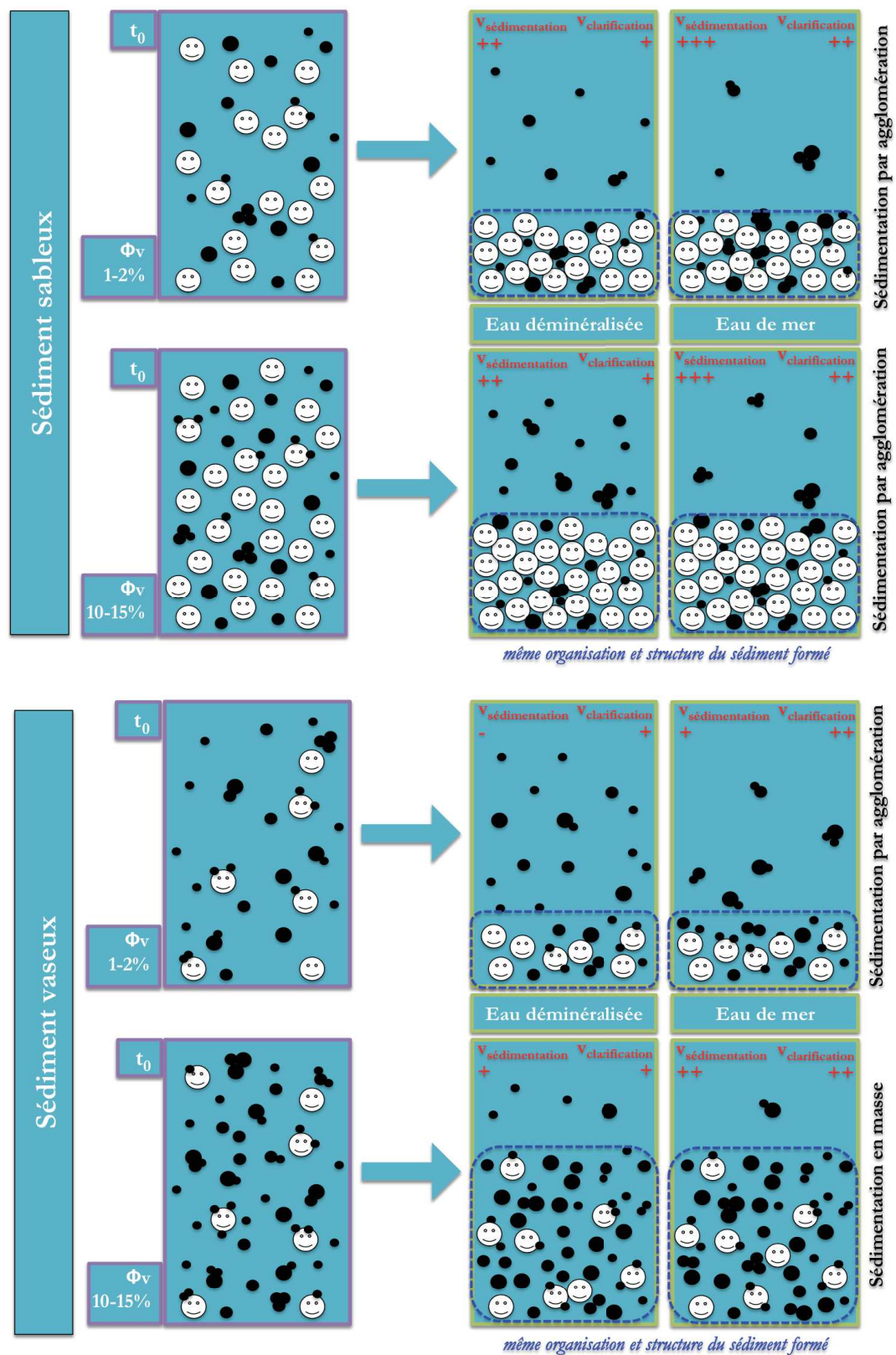


Figure IV.19 : Représentation schématique du comportement à la re-sédimentation de sédiments sableux et vaseux

Des schémas sont proposés ci-avant pour synthétiser le comportement à la re-sédimentation des sédiments portuaires et la stabilité physico-chimique des particules en fonction de la fraction volumique en solide et de la force ionique du milieu.

Cette étude, aux échelles macroscopique et mésoscopique, contribue à mieux comprendre le comportement à la re-sédimentation des sédiments marins dans le cadre de dragages portuaires. Par ailleurs, l'utilisation du Turbiscan MA2000 et la démarche mise en place se sont montrées tout à fait pertinentes pour appréhender les problématiques de (re-)sédimentation et de stabilité physico-chimique (agglomération/dispersion) des sédiments.

Références

-B-

Blazy P., Jdid E-A., Bersillon J-L. (1999) «Décantation. Aspects théoriques» Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés. 1-10.

Chapitre V. : Remise en suspension de sédiments portuaires et mobilisation de la matière organique

Introduction

L'étude du comportement à la (re-)sédimentation des sédiments et de la stabilité physico-chimique des particules a notamment permis de mettre en évidence des transferts de matière particulaire entre classes granulométriques, notamment par des phénomènes d'agglomération/dispersion. Ce dernier chapitre vise à approfondir cette étude par l'investigation des transferts de matière organique (moléculaire) dans la colonne de sédimentation. L'approche multi échelles utilisée précédemment sera étendue ici aux dimensions nano-microscopique et moléculaire (sorption/désorption).

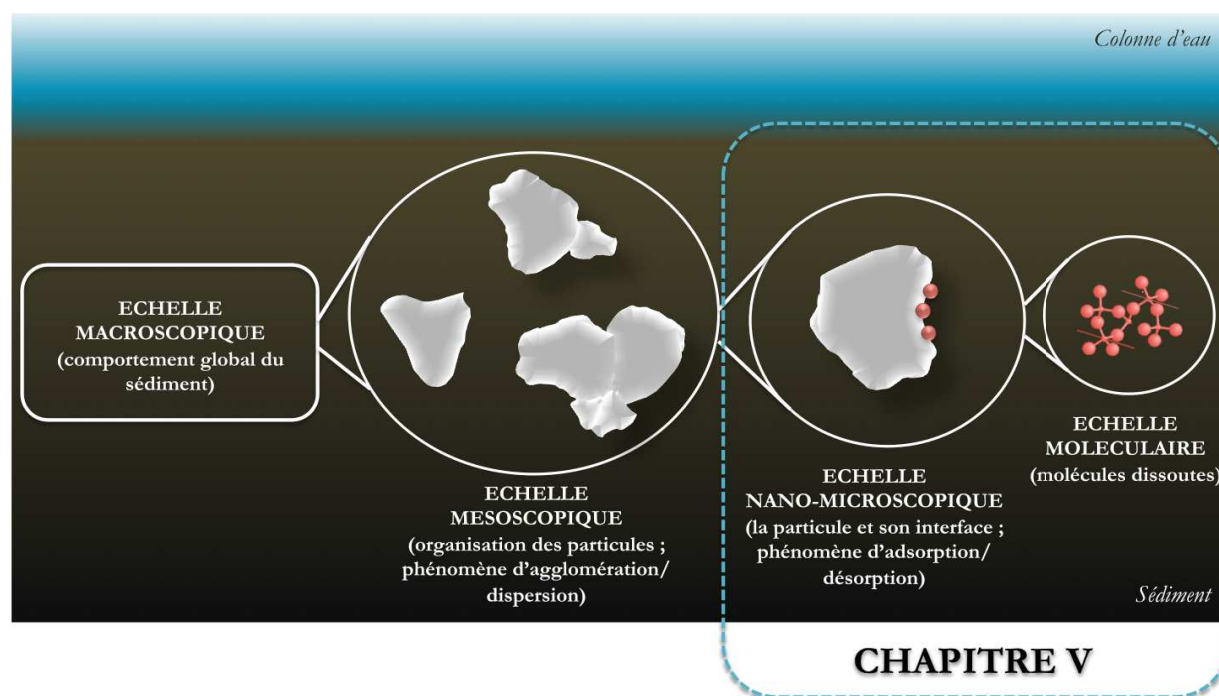


Figure V.1 : Schéma représentant les différentes échelles d'étude et le positionnement des travaux sur l'impact de la remise en suspension des sédiments vis-à-vis des transferts de matière organique

Les recherches bibliographiques présentées dans le chapitre I ont permis d'introduire les phénomènes de sorption/désorption de molécules organiques dans les sédiments marins. Ainsi, de nombreux travaux traitent de la distribution de la pollution organique et métallique dans les sédiments marins, mais peu s'attachent aux transferts de matière via les phénomènes d'agglomération/dispersion dans ce milieu. Par ailleurs, la distribution de la matière organique et de polluants organiques dans le sédiment n'est pas encore très bien expliquée, et plus

particulièrement l'influence de chaque phase (organique et minérale) dans la sorption et la mobilisation des polluants.

La matière organique peut être sous forme particulaire (zooplancton, phytoplancton, bactéries, complexes argileux-humiques,...) ou moléculaire (acides humiques et fulviques, carbohydrates, glucides, lipides,...). Sous cette deuxième forme, elle peut se trouver à l'état dissout ou adsorbé. Dans un premier temps, nous avons donc cherché à identifier la nature de la matière organique présente dans les sédiments portuaires. Ensuite, les sédiments bruts et les fractions granulométriques ont été étudiés afin de déterminer la teneur en COT dans chacun d'entre eux et évaluer l'impact des caractéristiques granulaires sur la distribution de la matière organique au sein du sédiment. Etant donné les enjeux socio-économiques et environnementaux liés à la contamination des sédiments marins, un polluant organique, le pyrène (HAP), a été choisi comme exemple pour appréhender les liens entre la mobilisation de la matière organique, celle du polluant et les caractéristiques granulaires du sédiment.

La deuxième partie traitera plus spécifiquement de l'influence de la remise en suspension sur les transferts de matière et les phénomènes de sorption/désorption. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de la remise en suspension et de la salinité du milieu (eau déminéralisée et eau de mer) sur la désorption de la matière organique. Puis, le COT sera choisi comme paramètre de suivi quant aux potentiels transferts de matière à l'échelle moléculaire au cours de la (re)sédimentation des particules, pour compléter les conclusions issues des chapitres précédents sur les transferts de matière particulaires.

V.1. Caractéristiques granulaires et répartition de la matière organique

Afin d'étudier les transferts de matière organique pouvant se produire lors de la remise en suspension et la ré-immersion des sédiments, nous avons tout d'abord cherché à identifier sous quelle forme se trouvaient les phases organiques, c'est-à-dire particulières et/ou moléculaires (dissous ou adsorbés), ainsi que leur répartition dans le sédiment et ses fractions granulométriques. A l'heure actuelle, bien que la sorption des polluants organiques soit un phénomène largement étudié (cf. I.4.2), leur distribution dans le sédiment et l'influence de la phase minérale sur ces phénomènes reste peu appréhendé bien que ce soit une problématique majeure. C'est pourquoi, par une approche semblable à celle utilisée pour la matière organique globale (COT), nous avons tenté d'appréhender ce problème en déterminant la répartition dans les fractions granulométriques d'un polluant organique choisi parmi les 16 principaux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP ; polluants prioritaires selon l'USEPA), le pyrène, et en étudiant sa mobilisation potentielle via les phénomènes granulaires.

V.1.1. Analyse dans le sédiment et ses fractions granulaires

V.1.1.1. Définitions et démarche analytique

D'un point de vue théorique, l'analyse de la matière organique suppose le dosage de l'ensemble des éléments chimiques présents dans les constituants, à savoir par ordre d'abondance décroissante C, H, N, O et S. Cependant, d'un point de vue plus pratique, il est possible d'estimer la teneur en matière organique par la mesure du Carbone Organique Total (COT), une méthode couramment utilisée dans le domaine des sédiments marins. L'appareil utilisé permet à la fois de déterminer le Carbone Total (CT), le Carbone Organique Total (COT), et donc par différence le Carbone Inorganique Total (CIT), pour des échantillons solides ou liquides. Pour les échantillons liquides, nous parlerons de Carbone Organique Dissout (COD) et Carbone Dissout (CD). Notre démarche analytique, quant à la caractérisation de la matière organique, est synthétisée dans le

Tableau V.1. Dans un premier temps, nous avons réalisé l'analyse par voie solide du sédiment brut lyophilisé (conditions analogues à celles de l'analyse du pyrène par GC-MS). Ceci permet d'accéder aux Carbones Organique et Inorganique Totaux, c'est-à-dire particulaires et moléculaires. Le terme moléculaire définit ici la matière organique dissoute présente dans l'eau interstitielle, mais également la matière organique adsorbée sur la phase minérale. Dans un second temps, l'eau interstitielle a été extraite par centrifugation, et analysée, par voie liquide, pour mesurer cette fois ci uniquement la phase dissoute (COD et CID). Par comparaison de ces deux approches, on peut donc estimer la quantité de matière organique adsorbée sur les particules minérales. Pour information, les analyses ont été réalisées à l'air ambiant, c'est à dire sous oxygène.

	COT-mètre voie solide	COT-mètre voie liquide
Nature de l'échantillon	sédiment brut ou fractionné (tamisage optimisé cf. III.2.1) <i>(pour rappel, il s'agit des sédiments de surface ; 10 à 50cm de profondeur)</i>	eau interstitielle et milieu porteur (eau déminéralisée et eau de mer)
Nature de l'analyse	COT/CT particulaire et moléculaire (dissout et adsorbé) <i>(CIT obtenu par différence)</i>	COD/CD moléculaire dissout <i>(CIT obtenu par différence)</i>
Conditions expérimentales	lyophilisation 72h ; sur 2 réplicats : acidification de l'un pour détermination du COT, l'autre est analysé directement (CT)	extraction par centrifugation et dilution
Unités	teneurs rapportées à la masse de la prise d'essai, exprimées en %	concentrations exprimées en mg/L

Tableau V.1 : Démarche analytique quant à la caractérisation de la matière organique

V.1.1.2. Analyse du COT (particulaire et moléculaire) dans les sédiments bruts

Comme décrit précédemment, la matière organique, présente à la fois sous forme particulaire et moléculaire, a été en premier lieu étudiée sur les sédiments bruts lyophilisés (S8, SL26, SL44 et L84). Pour vérifier la reproductibilité de l'analyse, trois réplicats sont réalisés. La Figure V.2 présente les résultats obtenus, soit les teneurs mesurées en CT (analyse directe) et COT (pré-acidification). Les résultats sont exprimés en pourcentage par rapport à la masse de sédiment brut lyophilisé. Les barres d'erreur sont également données, et montrent une bonne reproductibilité quant à l'analyse (qui est directe après pesée de la prise d'essai) du CT ($CV_{\max}=3\%$). L'analyse du

COT est sujet à davantage de variation ($CV_{\max}=11\%$) engendrée par la préparation des échantillons (acidification).

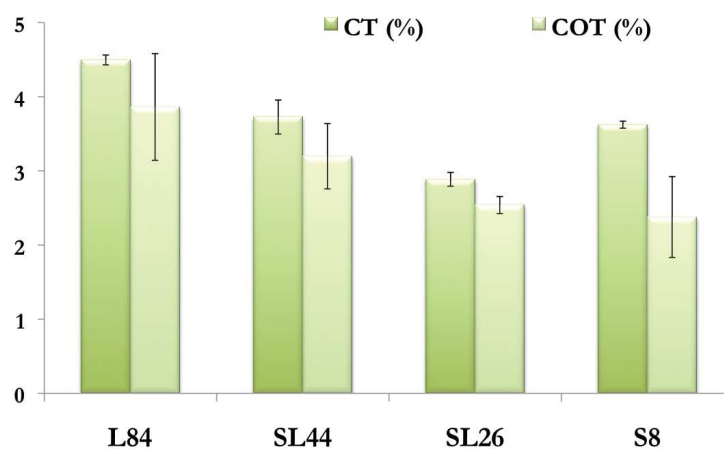


Figure V.2 : Teneur en CT et COT dans les sédiments bruts

Les résultats montrent que les sédiments sont composés de 2,9% (SL26) à 4,5% (L84) de CT, et de 2,4% (S8) à 3,9% (L84) de COT. On constate que dans chaque cas, le COT représente une part importante du CT, la teneur en CIT (carbonates par exemple) étant de ce fait très faible. Dans le domaine des sédiments marins, la littérature montre des teneurs en COT entre 1 et 37%, mais en moyenne la plupart des sédiments étudiés, d'origine marine, portuaire ou estuarienne, contiennent entre 1 et 10% (massique) de matière organique [AHRENS et DEPREE, 2004 ; ACQUAVITA et al., 2011 ; DE VALLEJUELO et al., 2014], ce qui correspond à l'ordre de grandeur des valeurs observées ici pour les sédiments de Port-Camargue.

La Figure V.2 montre également que la teneur en COT semble être liée à la teneur en limon. Plus celle-ci augmente, plus le COT augmente avec cependant des teneurs non négligeables pour les sédiments sableux (S8). La Figure V.3 présente donc les teneurs en COT dans les sédiments bruts, corrélées aux caractéristiques granulaires de taille (traduites en %limon) et de surface (surface spécifique BET). Le COT est effectivement lié à la fraction limoneuse contenue dans les sédiments, ainsi le sédiment L84 (84% de limon) a la teneur en COT la plus élevée (3,9%), et le sédiment S8 (8% de limon) la teneur en COT la plus faible (2,4%). Dans le chapitre III, nous avons montré que les caractéristiques granulométriques des sédiments étaient directement corrélées aux valeurs de surfaces spécifiques qui traduisent la plus ou moins grande présence de particules fines (colloïdes et fins supracolloïdes). Ainsi, la teneur en COT est également liée à la surface spécifique BET (S_{BET}) des sédiments bruts.

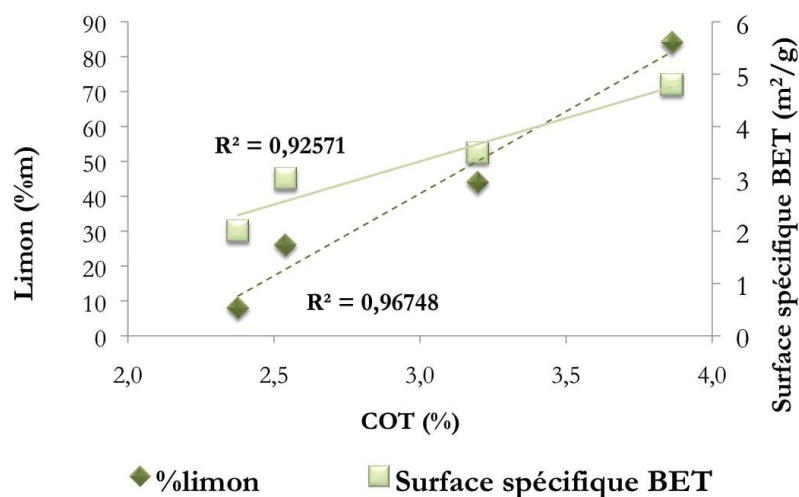


Figure V.3 : Corrélations entre la teneur en COT et les caractéristiques granulaires

La matière organique étant liée aux caractéristiques granulaires des sédiments, le rapport COT/S_{BET} a été calculé pour évaluer la teneur en COT dans les sédiments en tenant compte de la surface potentiellement adsorbable (Figure V.4). Les résultats montrent que les sédiments contenant une fraction vaseuse ont un rapport COT/S_{BET} analogue, traduisant une même teneur en COT par rapport à leur surface développée. En revanche, le même calcul montre un rapport plus grand pour le sédiment sableux S8, révélant une teneur en COT plus importante par rapport à son potentiel d'adsorption (plus faible surface développée). Au regard des connaissances actuelles sur les sédiments, ce résultat peut paraître surprenant, et met clairement en évidence l'importance de considérer l'ensemble des fractions granulaires lorsque l'on étudie la pollution organique dans ces systèmes, et pas seulement les fractions les plus fines.

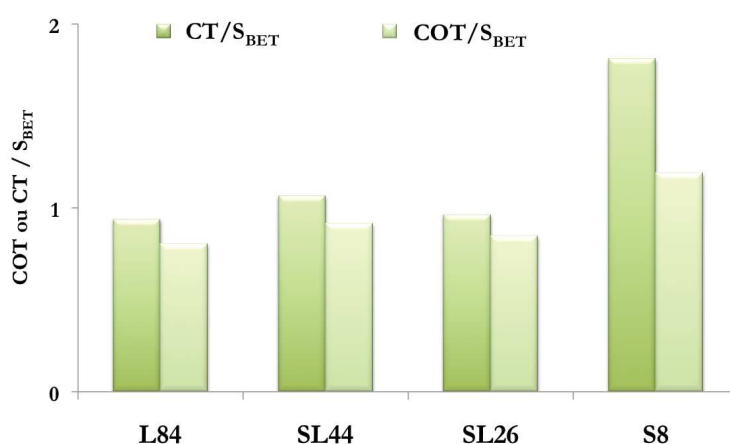


Figure V.4 : Rapport entre CT/COT et la surface spécifique BET dans les sédiments bruts

Pour rappel, ces valeurs correspondent à la matière organique totale, c'est-à-dire sous forme particulaire et moléculaire (dissoute et adsorbée). Les observations au MEB présentées dans le

chapitre III ont révélé que les sédiments étaient composés de peu de particules organiques, ce qui laisse penser que la teneur en matière organique relevée ici est bien d'origine moléculaire (dissoute et/ou adsorbée).

V.1.1.3. Analyse du COD (moléculaire dissout et/ou désorbé) dans les sédiments bruts

L'analyse de l'eau interstitielle permet de déterminer la teneur en COD, correspondant à la matière organique d'origine moléculaire principalement dissoute et/ou désorbée. Après extraction par centrifugation des sédiments bruts, les eaux interstitielles ont été analysées. L'analyse par voie liquide permet d'accéder aux concentrations en COD et CD, exprimées en mg/L, que l'on peut convertir en pourcentage massique avec la masse de sédiment brut utilisé pour l'extraction et la teneur en eau. Les résultats sont présentés dans la Figure V.5. Dans certains cas, notamment les sédiments sableux contenant peu d'eau interstitielle, il a été nécessaire de réaliser une dilution afin d'obtenir le volume nécessaire à l'analyse. La dilution a été réalisée dans de l'eau déminéralisée afin d'avoir un milieu porteur constant en termes de propriétés chimiques et physico-chimiques (l'eau de mer, d'un prélèvement à un autre, peut montrer des variations plus ou moins importantes en termes de pH, conductivité ionique, matières en suspension, COT ...).

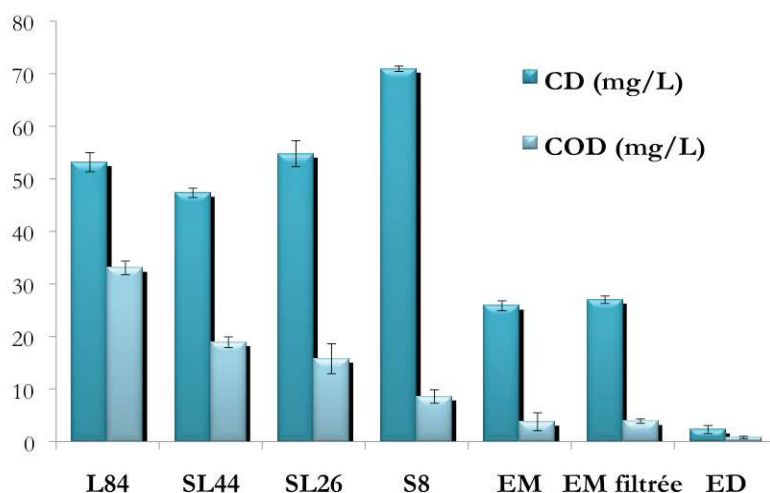


Figure V.5 : Teneur en CD et COD dans les eaux interstitielles et les milieux porteurs (eau de mer (EM), filtrée et non filtrée, et eau déminéralisée (ED))

A titre de comparaison par rapport aux teneurs en COT (particulaire et moléculaire) obtenues précédemment, les teneurs en COD représentent moins de 0,01% en pourcentage massique du sédiment brut. Elles varient entre 9mg/L (S8) et 33mg/L (L84). On observe la même tendance que pour le COT dans les sédiments bruts, le COD augmente avec la fraction limoneuse. En

complément, l'eau de mer a également été analysée, et qu'elle soit filtrée (à $0,45\mu\text{m}$) ou non, sa teneur en COD est de 4mg/L . L'eau déminéralisée quant à elle présente une teneur de $0,8\text{mg/L}$. La Figure V.5 montre aussi que, contrairement aux COT qui représentent la majorité du CT dans les sédiments bruts, ici la différence est plus importante entre le COD et le CD, avec des teneurs en CD 1,5 à 7 fois supérieures au COD, indiquant une teneur en CID (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , ...) importante, pouvant par exemple atteindre 62mg/L pour S8.

Au regard de ces résultats et de ceux obtenus par MEB (cf. III.1.4), nous pouvons conclure que la matière organique est principalement présente sous forme moléculaire et plus ou moins fortement adsorbée à la phase minérale du sédiment. Bien que la teneur en COD soit négligeable par rapport au COT, nous avons tout de même cherché à savoir si la matière organique moléculaire dissoute et/ou faiblement adsorbée était également liée aux caractéristiques granulaires de taille et de surface des sédiments (Figure V.6). Pour rappel, la teneur en eau est directement liée aux caractéristiques granulaires (cf.III.1.1). Comme pour le COT, des corrélations positives ($r^2 > 0,98$) sont observées entre le COD et la taille (exprimée en %limon) et la surface spécifique BET, avec des coefficients de corrélation meilleurs que dans le cas précédent.

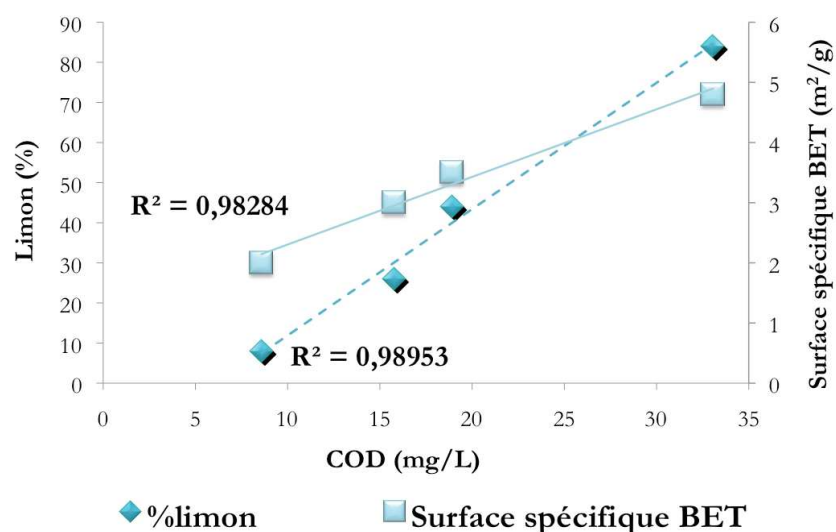


Figure V.6 : Corrélations entre la teneur en COD dans les sédiments bruts et les caractéristiques granulaires

V.1.1.4. Analyse du COT dans les fractions granulométriques

Après avoir identifié la nature de la phase organique, et étant donné la corrélation avec les caractéristiques granulaires de taille et de surface, la répartition du COT dans les fractions granulométriques a donc été étudiée.

Cette partie des travaux porte sur l'étude des fractions granulométriques de deux sédiments parmi ceux analysés précédemment, celui que nous savons être le plus pollué et qui possède à la fois une fraction sableuse et une fraction limoneuse (SL26), et celui contenant la teneur en limon la plus importante (L84). Les fractions ont été obtenues par tamisage (méthode développée dans le point III.2.1) dans l'eau déminéralisée, puis lyophilisées pour rester dans les mêmes conditions d'analyse que précédemment. Le tamisage dans l'eau déminéralisée ne permet pas d'extraire l'eau interstitielle des fractions granulométriques, seul le COT (particulaire et moléculaire) a été déterminé (Figure V.7). Dans l'ensemble, pour des prises d'essai identiques, les fractions granulométriques ont des teneurs en COT (%) analogues, à l'exception de la fraction $>80\mu\text{m}$ du sédiment SL26 qui présente une teneur particulièrement faible (0,6%).

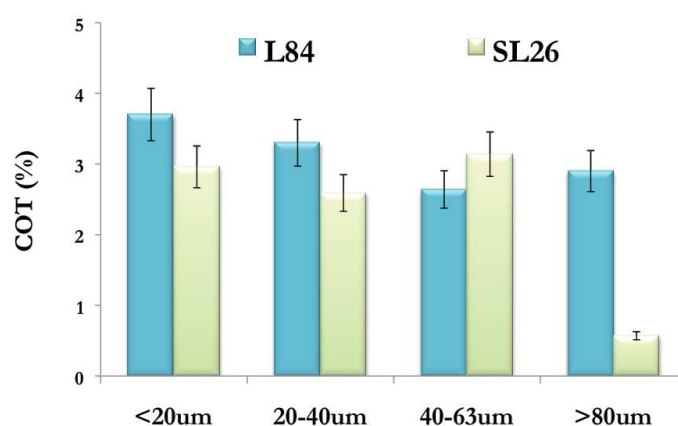


Figure V.7 : Teneurs en COT (%) dans les fractions granulométriques (SL26 et L84)

Pour évaluer l'importance de chaque fraction granulométrique dans le sédiment brut, les teneurs en COT ont été rapportées au pourcentage massique de la fraction par rapport au sédiment brut (Figure V.8). Globalement, pour les deux sédiments, le COT est réparti dans l'ensemble des fractions analysées, à l'exception des fractions $>80\mu\text{m}$ pour SL26 et $<20\mu\text{m}$ pour L84 et SL26. Dans les deux cas, la fraction granulométrique $<20\mu\text{m}$ présente une teneur en COT très faible. Dans le cas de L84, la Figure V.7 montrait pour la fraction $<20\mu\text{m}$ une teneur en COT relativement élevée, en comparaison des autres fractions. Mais une fois cette valeur rapportée au %massique de la fraction, elle n'est plus significative, ce n'est plus la fraction majoritaire. En revanche, pour les deux sédiments, la distribution de la matière organique dans le sédiment brut se répartit principalement dans les fractions granulométriques intermédiaires (20-80 μm).

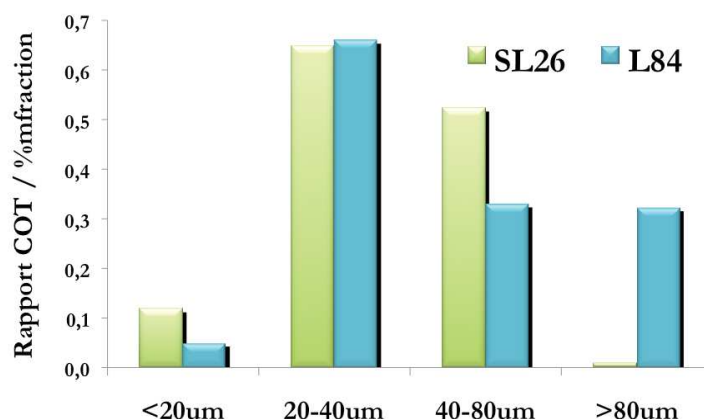


Figure V.8 : COT (%) rapporté au %massique des fractions granulométriques (SL26 et L84)

Il est également intéressant de présenter ces résultats par rapport aux surfaces spécifiques de chaque fraction granulométrique (cf. III.2.2.1) (Figure V.9). Cela montre clairement que, pour les deux sédiments, la fraction <20µm contient peu de matière organique par rapport à la surface développée, à l'inverse des fractions >20µm qui présentent des teneurs importantes et comparables en COT pour des surfaces développées moindres. Nous pouvons remarquer la valeur particulièrement importante de la fraction >80µm du L84. A ce propos, bien que les surfaces spécifiques BET des fractions >80µm des sédiments sableux et limoneux soient similaires, le diamètre maximal des particules n'est pas le même. Dans le cas du sédiment limoneux, les particules sont de dimensions inférieures à celles du sédiment sableux, et probablement plus agglomérées également, traduisant un potentiel d'adsorption plus important.

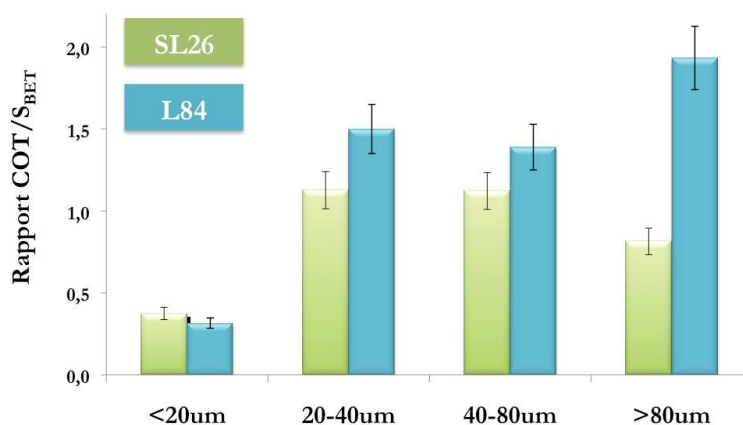


Figure V.9 : Rapport COT/S_{BET} des fractions granulométriques (SL26 et L84)

En conclusion, la matière organique, contenue dans les sédiments portuaires étudiés ici, est présente majoritairement sous forme moléculaire et adsorbée sur la phase minérale. Le COT représente entre 2 et 5% de la masse totale du sédiment brut, ce qui correspond généralement aux valeurs déterminées dans les ports et les estuaires. Dans l'étude des sédiments bruts, on constate que plus la fraction limoneuse est importante, plus la teneur en COT augmente, ce qui est

confirmé par l'analyse des fractions des sédiments SL26 et L84, pour lesquels le COT est majoritairement présent dans les fractions intermédiaires (20-80 μ m) de manière homogène. Pour le sédiment L84, la fraction >80 μ m révèle une teneur en COT particulièrement importante, liée à la nature cohésive du sédiment (agglomérats de type 1). Au regard de leur faible surface spécifique (et donc un potentiel d'adsorption moindre), le sédiment sableux et la fraction >80 μ m des sédiments SL26 et L84 contiennent donc une quantité importante de COT.

V.1.2. Distribution d'un polluant organique : choix du pyrène

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction, l'influence des phases minérales et organiques dans la sorption des polluants organiques est encore à l'heure actuelle peu connue. Afin de préciser notre démarche, et en appliquant une approche analogue à celle réalisée sur la matière organique globale, nous avons étudié la répartition d'un polluant organique particulier : le pyrène.

Grâce à une méthode développée par le laboratoire LGEI (Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel) de l'Ecole des Mines d'Alès pour extraire (Extraction en Phase Solide SPE), purifier et analyser les HAP des sédiments, la concentration en pyrène a été déterminée par Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS). Le pyrène est un polluant organique, de la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) qui se caractérisent notamment par leur persistance dans l'environnement ainsi que leur toxicité reconnue vis-à-vis de nombreux organismes vivants (cf. I.2.3). Les HAP ont d'ailleurs été inclus dans les listes de polluants prioritaires de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency, 1993) et de l'Union Européenne (DCE, 2000). Le choix s'est orienté sur ce HAP, par rapport aux 16 principaux, car il présentait le meilleur facteur de réponse lors d'analyses réalisées par le laboratoire LGEI.

Pour chaque sédiment, deux répliques ont été préparés, pour lesquels trois analyses ont été effectuées afin de s'assurer de la reproductibilité de la préparation expérimentale et de la répétabilité des analyses. Un étalonnage externe est réalisé en complément de l'utilisation d'un étalon interne (les concentrations présentées dans ce chapitre ont été obtenues par calcul, en faisant le rapport de l'aire du pyrène et l'aire de l'étalon interne). Les concentrations sont exprimées en μ g/kg de sédiment (brut ou fraction) lyophilisé.

V.1.2.1. Sédiments bruts

L'analyse des sédiments bruts S8, SL26, SL44 et L84 est présentée dans la Figure V.10. Globalement, les concentrations en pyrène des sédiments S8, SL44 et L84 sont relativement proches, entre 105 et 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sédiment lyophilisé. En revanche, le sédiment SL26, que nous savons être le plus pollué, montre une concentration en pyrène trois fois supérieure (360 $\mu\text{g}/\text{kg}$) aux autres sédiments étudiés.

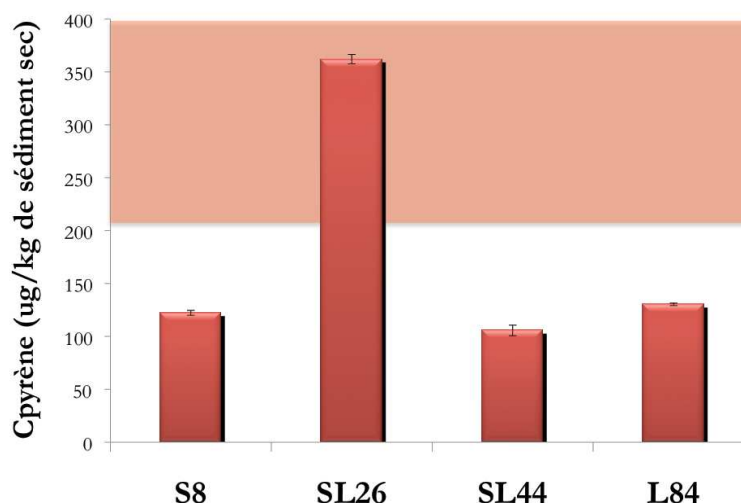


Figure V.10 : Concentration en pyrène ($\mu\text{g}/\text{kg}$) dans les sédiments bruts et limites des seuils N1 concernant les HAP

Dans le cadre de dragage portuaire, les autorités ont déterminé, pour les polluants organiques et métalliques, des seuils imposant des contraintes plus ou moins fortes en fonction de la toxicité de ces polluants (cf. I.1) :

- le niveau 1 (N1) : concentrations en contaminants au-dessous desquelles l'immersion peut être autorisée mais une étude complémentaire est requise dès le dépassement de ce seuil.
- le niveau 2 (N2) : concentrations en contaminants au-dessus desquelles l'immersion ne peut être autorisée que dans des conditions exceptionnelles.

Concernant les HAP, les seuils N1 et N2 ne sont donnés que pour 6 d'entre eux, le pyrène n'en faisant pas partie. Nous avons cependant retenu, à titre indicatif, les valeurs hautes et basses de ces seuils pour les transposer au pyrène et ainsi évaluer le niveau de contrainte, en tenant compte donc uniquement du pyrène. La limite basse du seuil N1 est ainsi évaluée entre 200 et 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sédiment sec, et représentée par une zone rouge dans la Figure V.10. On constate alors que seul le sédiment SL26 présente une concentration en pyrène qui coïncide avec le seuil N1.

Pour information, ce sédiment a été prélevé dans une des deux zones techniques du port, où ont lieu des opérations de carénage. Les problématiques environnementales n'étant pas les mêmes entre la création du port dans les années 70 et aujourd'hui, les matériaux, produits et solvants utilisés ou retirés, étaient généralement rejetés dans l'eau du port. Des études menées par le laboratoire Hydrosiences (Montpellier), dans le cadre du projet ECODREDGE, révèlent par exemple une forte concentration en tributylétain (TBT) (144 à 29000ng/g selon la profondeur, le seuil N2 pour le TBT étant de 164ng/g de sédiment) dans cette zone, molécule actuellement interdite mais autrefois utilisée dans les peintures des bateaux.

La normalisation des concentrations en pyrène par rapport à la teneur en COT est représentée sur la Figure V.11, permettant généralement d'amplifier les différences entre les sédiments ou les fractions [AHRENS et DEPREE, 2004]. Les concentrations en pyrène sont cette fois-ci exprimées en g/kg de COT, qui peut aussi se traduire en %massique. On observe ici les mêmes tendances que précédemment. A l'exception du sédiment SL26, les sédiments montrent des concentrations en pyrène relativement proches. Pour les sédiments S8, SL44 et L84, le pyrène représente moins de 1% massique du COT (respectivement 0,5, 0,3 et 0,3%), et le sédiment SL26 1,4%. La répartition de la pollution dans le port ne semble pas être influencée par la composition des sédiments (%limon), mais plutôt par la situation historique de la zone de prélèvement.

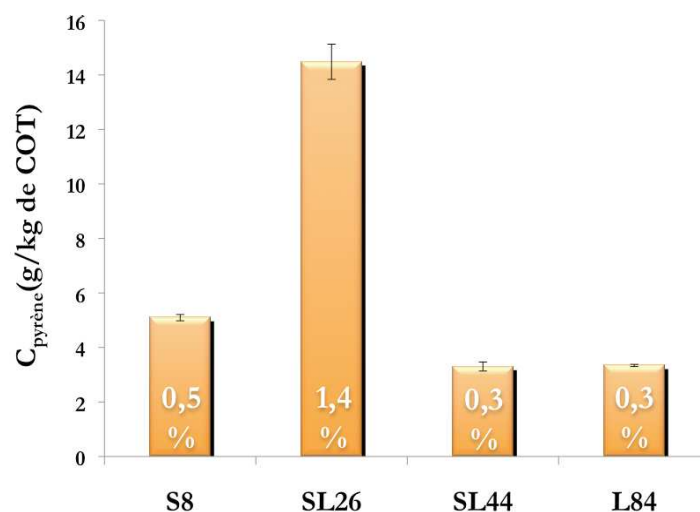


Figure V.11 : Concentrations en pyrène rapportée à la teneur en COT (g/kg de COT et %)

V.1.2.2. Fractions granulométriques

De la même façon que pour les sédiments bruts, la concentration en pyrène dans les fractions granulométriques a été mesurée, ainsi que les valeurs rapportées au % massique de chaque fraction afin de pouvoir comparer l'influence de celles-ci sur la sorption de la matière organique

dans le sédiment brut (Figure V.12). Pour les fractions entre 20 et 80 μ m des sédiments S8 et SL44, la quantité initiale d'échantillon était insuffisante pour l'analyse, seules les fractions <20 μ m et >80 μ m ont été donc étudiées.

Globalement, on constate que le pyrène est réparti dans toutes les fractions granulométriques. En tenant compte du % massique de chaque fraction (graphe en bas de la figure), les résultats montrent que le pyrène est majoritairement présent dans les fractions vaseuses <80 μ m. Seul L84 comporte une teneur non négligeable dans sa fraction >80 μ m. Notons que cette fraction, en l'absence de sable, présente un diamètre maximum de seulement 150 μ m ; les particules étant de dimensions inférieures, elles présentent un potentiel d'agglomération et d'adsorption plus important. D'après les résultats obtenus pour les sédiments L84 et SL26, le pyrène semble se concentrer également dans les fractions intermédiaires 20-80 μ m.

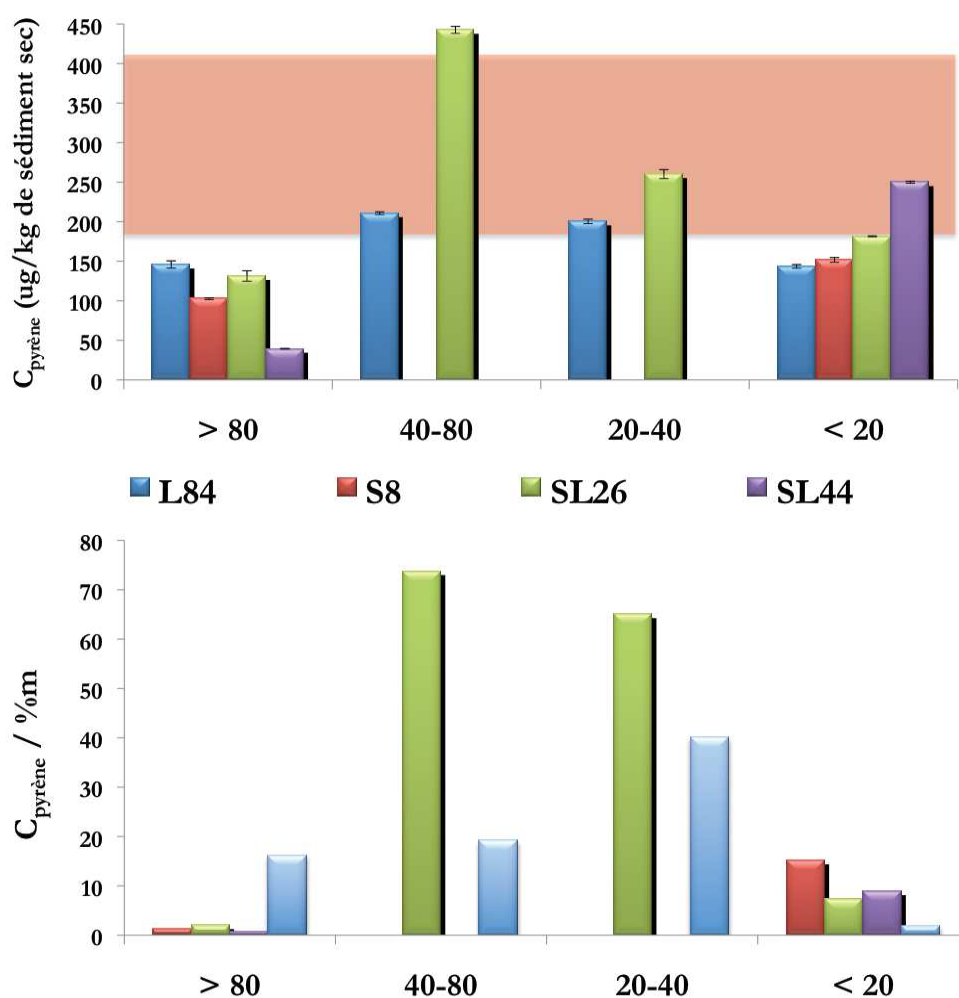


Figure V.12 : Répartition du pyrène dans les fractions granulométriques

V.1.2.3. Distribution du pyrène et caractéristiques granulaires

L'étude des sédiments bruts a révélé que la distribution du pyrène dans le port n'était pas directement liée à la taille des particules. La répartition de la pollution dans le port, à l'échelle du sédiment global, semble plutôt être liée à l'historique de la zone concernée. Comme cela a été dit précédemment, SL26 est situé dans une zone technique encore jamais draguée depuis la création du port dans les années 70. Jusqu'à ce que les réglementations environnementales apparaissent (dans les années 2000), les diverses pollutions, notamment celles liées aux activités de carénage, se sont accumulées dans le compartiment sédimentaire, rendant cette zone davantage contaminée que d'autres zones du port. Les trois autres sédiments, prélevés dans des zones éloignées, sans situation historique particulière, présentent des concentrations en pyrène relativement proches, même si les teneurs en COT et les caractéristiques granulaires sont différentes. En revanche, nous venons de voir également que la répartition du polluant dans les fractions granulométriques n'est, elle, pas induite par l'historique de contamination de la zone de prélèvement. En effet, les résultats montrent l'importance des fractions granulométriques intermédiaires (20-80 μ m) dans la distribution du pyrène et ce, quel que soit le sédiment. La même observation ayant été faite sur la distribution de la matière organique en fonction des fractions, nous avons donc étudié la relation entre la pollution par le pyrène et la phase organique (Figure V.13). Pour les deux sédiments dont toutes les fractions granulométriques ont été étudiées, on constate qu'il y a une corrélation positive entre ces éléments, et que, dans ce cas, la sorption du pyrène fait donc partie intégrante des phénomènes de sorption de la matière organique globale.

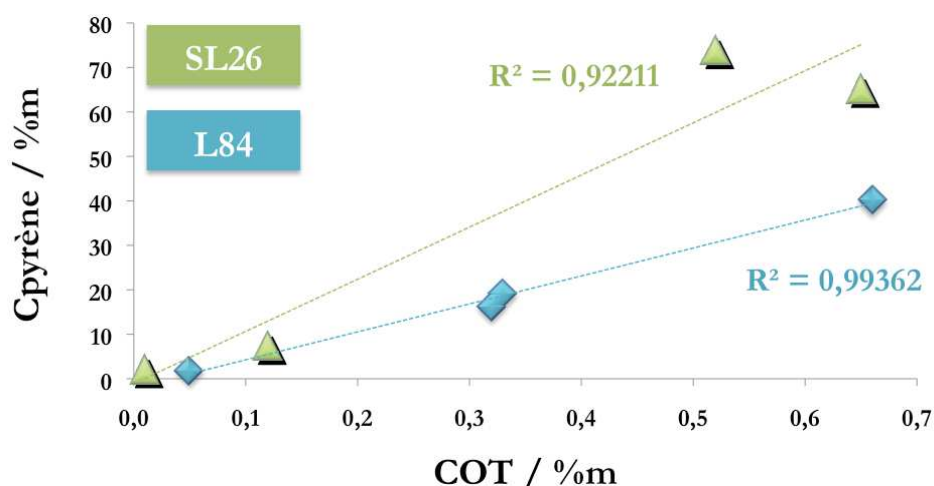


Figure V.13 : Relation entre la concentration en pyrène et le COT rapportés au pourcentage massique de chaque fraction

V.1.4. Conclusions

Dans cette première partie, nous avons d'abord identifié la nature principale de la matière organique. Les résultats obtenus ici et les observations microscopiques décrites dans le chapitre III ont montré que la matière organique était présente essentiellement sous forme moléculaire adsorbée et très peu dissoute, avec des teneurs globales de 2 à 5% de la masse sèche du sédiment brut. Au regard des analyses effectuées sur les sédiments bruts, la teneur en COT semble être notamment influencée par la teneur en fraction limoneuse. L'analyse des fractions granulométriques a révélé que la matière organique se concentre plus particulièrement dans les fractions granulaires intermédiaires 20-80 μ m. Cependant les fractions sableuses (>80 μ m), par rapport aux fractions vaseuses, contiennent une quantité importante de COT au regard de leur faible surface spécifique.

Dans ces travaux, des analyses ont également été réalisées pour appréhender la distribution d'un polluant organique spécifique, le pyrène, dans les sédiments. L'étude des sédiments bruts a montré l'importance de la situation historique des zones de prélèvement. Ainsi, à l'exception du sédiment SL26 prélevé dans une zone technique, avec une contamination historique avérée, les trois autres sédiments, bien que prélevés dans des zones éloignées les uns des autres, présentent des concentrations en pyrène analogues, traduisant ainsi une répartition plutôt homogène de ce polluant dans le port. L'analyse des fractions granulométriques a également révélé que le pyrène se concentrait, tout comme la matière organique, dans les fractions intermédiaires 20-80 μ m. La normalisation des résultats, par rapport aux caractéristiques granulaires (%massique des fractions) permet de mieux visualiser cette répartition, d'autant plus, que sans cette démarche, il est difficile de comparer les fractions entre elles pour évaluer leur influence sur le sédiment brut. En intégrant ainsi le pourcentage massique des fractions aux données, une corrélation positive est apparue entre la concentration en pyrène et la teneur en COT.

V.2. Remise en suspension et transferts de matière organique

Une fois la répartition de la matière organique appréhendée, nous avons étudié les transferts de matière organique pouvant se produire lors de dragages portuaires, notamment au cours de la remise en suspension et de la re-sédimentation des sédiments. Dans un premier temps, l'influence de remises en suspension successives et de dilutions sur le phénomène de sorption/désorption (de la matière organique) a été étudiée. Les remises en suspension et les dilutions ont été réalisées, en premier lieu, dans l'eau déminéralisée comme milieu porteur. Ensuite, la même expérience a été transposée dans de l'eau de mer.

Dans un second temps, nous avons cherché à identifier les transferts de matière organique à l'échelle moléculaire au sein de la colonne de sédimentation, à savoir entre les fractions granulaires et entre ces dernières et l'eau interstitielle. Pour cela, la teneur en COT a été suivie au cours des cycles de remise en suspension présentés dans le chapitre IV.

V.2.1. Impact de la remise en suspension et de la dilution sur la désorption de la matière organique

V.2.1.1. Démarche expérimentale

Pour évaluer l'impact de la remise en suspension et de la dilution sur le phénomène de sorption/désorption de la matière organique, qui comme nous l'avons vu précédemment est principalement adsorbée, une démarche expérimentale spécifique a été mise en place (Figure V.14). Cette étude a été réalisée sur le sédiment SL26, sédiment présentant à la fois une fraction vaseuse et une fraction sableuse, et prélevé dans une zone polluée du port.

A partir du sédiment brut, l'eau interstitielle est d'abord extraite par centrifugation et la teneur en COD (dissout/désorbé) déterminée, de même que le pH et la conductivité ionique. Les recherches bibliographiques avaient souligné l'importance du pH et de la force ionique sur la mobilisation de la pollution, nous avons donc suivi ces deux paramètres au cours de l'expérience. Le sédiment est ensuite remis en suspension pendant 15min, sous agitation magnétique, dans un même volume de milieu porteur (eau déminéralisée ou eau de mer), avant d'être à nouveau

centrifugé pour extraire la phase liquide. La remise en suspension et la dilution sont renouvelées jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse (soit 12 fois). Trois prises d'essai ont été utilisées (à partir du même échantillon) pour vérifier la reproductibilité.

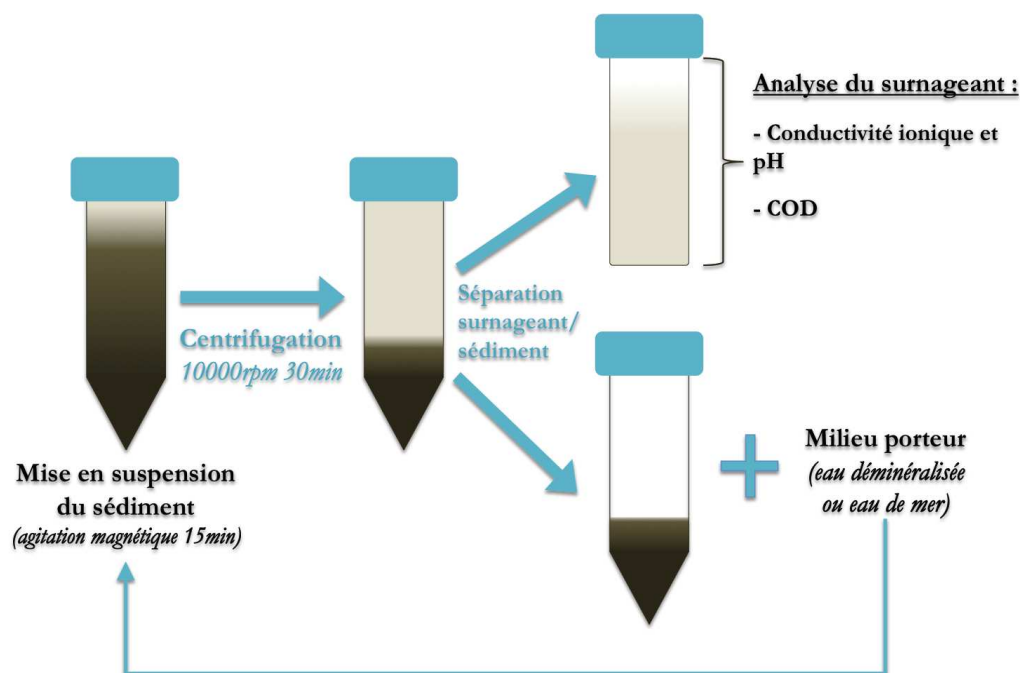


Figure V.14 : Schéma représentant la démarche expérimentale adoptée pour l'étude de la remise en suspension et de la dilution sur la sorption/désorption de la matière organique

V.2.1.2. Sorption/désorption à faible force ionique

La Figure V.15 montre les résultats obtenus sur la désorption de la matière organique après 12 remises en suspension successives dans de l'eau déminéralisée, soit un milieu porteur à faible force ionique ($\sigma_{\text{ion}} = 4 \pm 2 \mu\text{S}$). Dans un premier temps, jusqu'à la 3^{ème} remise en suspension, les trois essais présentent des teneurs en COT différentes (10 à 84 mg/L), soulignant une fois de plus l'hétérogénéité des échantillons. Les profils de désorption tendent cependant à se rejoindre à partir de la 3^{ème} désorption, adoptant ensuite un comportement similaire. Pour les trois essais, on observe une augmentation de la teneur en COT jusqu'à la 6^{ème} désorption, puis une diminution régulière. Concernant la conductivité ionique, elle diminue de façon exponentielle, en passant en dessous de 1 mS à partir de la 3^{ème} désorption (quand la teneur en COT augmente) puis en se stabilisant à 0,2 mS à partir de la 6^{ème} désorption. Par ailleurs, le pH de l'eau interstitielle a été relevé à 6,8 en moyenne sur les trois essais, il augmente ensuite jusqu'à la 6^{ème} désorption pour atteindre sa plus haute valeur ($\text{pH}_{\text{max}} = 9,1$) avant de diminuer pour atteindre un palier à 8,7 à la 12^{ème} désorption.

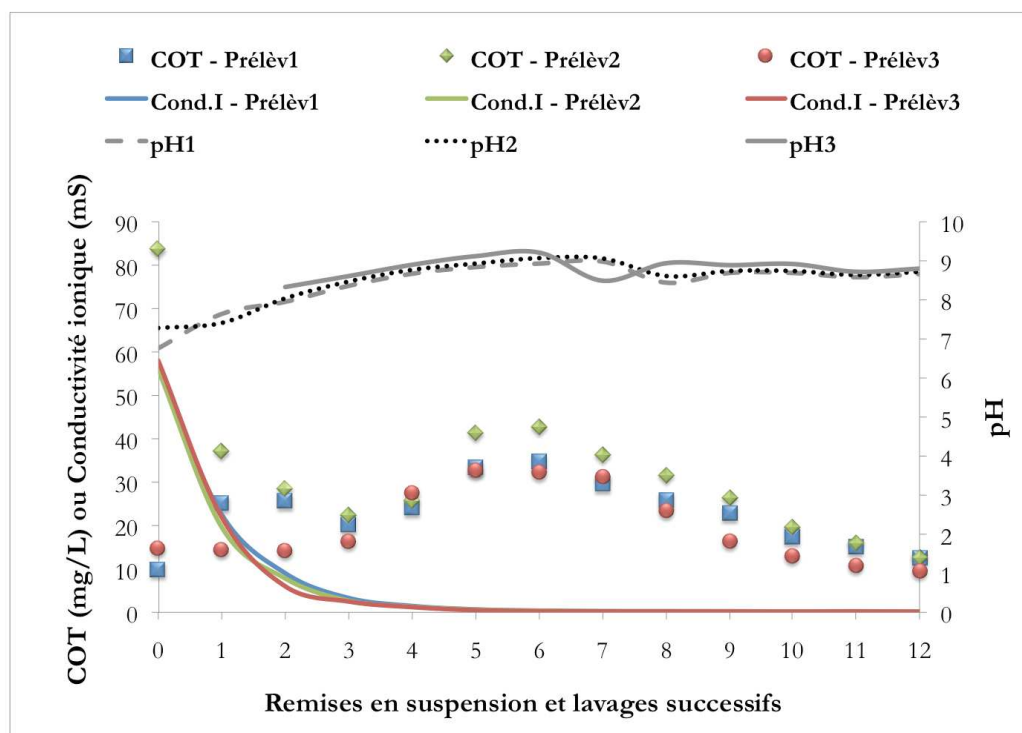


Figure V.15 : Impact de la remise en suspension et de la dilution sur la désorption de la matière organique, le pH et la conductivité dans l'eau déminéralisée (sédiment SL26)

On observe donc ici deux comportements : une première désorption « rapide » sur les trois premières remises en suspension, puis une désorption plus lente qui apparaît après 6 remises en suspension. Cette deuxième phase de désorption est favorisée par une diminution de la conductivité ionique (coïncidant également avec une augmentation du pH).

Dans cette première expérience, la diminution de la force ionique semble donc être une des causes possible à la désorption de la matière organique, mais en ce qui concerne le pH il est difficile de déterminer s'il en est une des causes également ou s'il est une conséquence du phénomène. Pour répondre à cette problématique, d'autres expériences seraient nécessaires pour étudier la variation du pH.

V.2.1.3. Impact de la force ionique

Afin de se rapprocher des conditions réelles du dragage, et compléter l'étude sur l'influence de la force ionique sur la désorption de la matière organique, la même expérience a été menée dans de l'eau de mer ($\sigma_{\text{ion}} = 46 \pm 6 \text{ mS}$). A la fin de l'expérience, nous avons continué la désorption dans de l'eau déminéralisée sur le même échantillon, de la même façon que précédemment. Les résultats sont présentés dans la Figure V.16. Sur cette figure, le point 0 (à lire en abscisse) correspond à

l'analyse de l'eau interstitielle, les points 1 à 12 à l'analyse dans l'eau de mer, et de 13 à 24 à l'analyse dans l'eau déminéralisée.

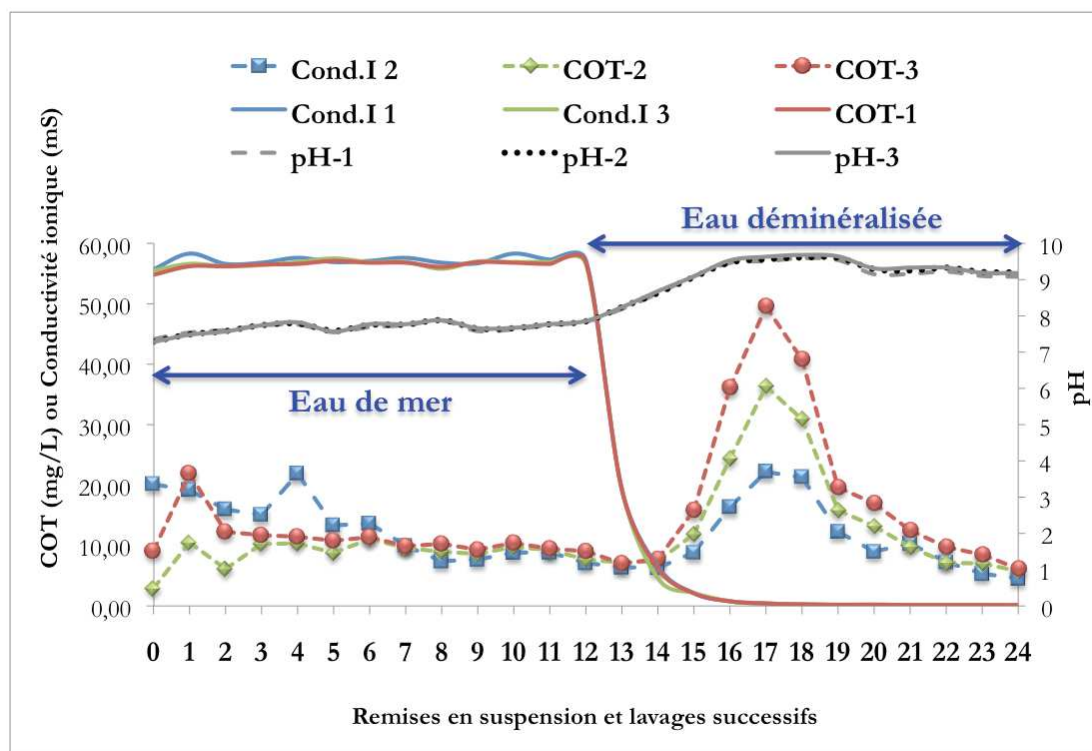


Figure V.16 : Impact de la remise en suspension et de la dilution sur la désorption de la matière organique, le pH et la conductivité dans l'eau de mer (sédiment SL26)

La partie de la figure correspondant à l'analyse dans l'eau déminéralisée montre les mêmes résultats que précédemment, avec un maximum de désorption vers la 17^{ème} remise en suspension (soit 5 remises en suspension dans l'eau déminéralisée), correspondant également à la fois à une diminution de la conductivité ionique et une augmentation du pH. En revanche, dans la première partie (0 à 13, eau de mer), une désorption rapide est observée, mais moins importante que dans l'eau déminéralisée (environ quatre fois plus faible), en début d'expérience, puis une désorption lente et constante (après 13 lavages successifs, de la matière organique se désorbe encore). Dans l'expérience avec l'eau de mer comme milieu porteur, la conductivité ionique et le pH pour les trois essais restent constants et présentent des valeurs élevées.

En fait, l'utilisation d'eau déminéralisée dans la remise en suspension du sédiment conduit à diminuer la conductivité ionique (et donc la force ionique) influant ainsi sur l'épaisseur de la double couche électronique des particules, qui sera donc moins comprimée et favorisera la dispersion des particules (cf I.2.2.4.b). De plus, des études [RYAN et GSCHWEND, 1994 ; ROY et DZOMBAK, 1996 ; GROLIMUND et BORKOVEC, 1999] ont d'ailleurs montré qu'une diminution de la force ionique engendrait des conditions propices à la désorption de molécules.

Par ailleurs, plusieurs travaux [RYAN et GSCHWEND, 1994 ; RYAN et ELIMELECH, 1996] ont montré qu'il en était de même pour une augmentation du pH de la solution. Les expériences menées par Grolimund et al. (1999) montrent que plus la variation sera importante, plus la probabilité de désorber sera importante. Dans notre cas, l'échantillon passe d'un pH neutre à un pH alcalin, sans doute du fait des constituants dissous ou désorbés du sédiment. Ainsi, dans notre cas, l'eau déminéralisée peut favoriser la désorption de la matière organique adsorbée par la combinaison de plusieurs phénomènes : la dispersion des particules (augmentation de la surface de contact avec l'eau), l'augmentation de la conductivité ionique et du pH.

Après 24 remises en suspension et dilution effectuées, on constate que la teneur en COT ne tend toujours pas vers 0, semblant atteindre un équilibre. Ceci peut s'apparenter à la notion de coefficient de partage (constante thermodynamique d'équilibre), dont dépendent ici les molécules organiques pour se répartir entre la phase liquide et la phase solide [CABANE et HENON, 2003]. D'ailleurs, la présence de sel a tendance à diminuer l'affinité des molécules organiques pour les solvants polaires comme l'eau, ce qui tend à expliquer la désorption moins importante dans l'eau de mer que dans l'eau déminéralisée si l'on considère la polarité des groupements moléculaires de surface des particules minérales comme les silicates. Dans le cadre de dragages portuaires, la désorption de la matière organique dans l'eau de mer est donc limitée.

V.2.2. Impact de la remise en suspension

Au cours des expériences menées dans le cadre des études de sédimentation (cf. Chapitre IV), nous avons réalisé des prélèvements avant et après les cycles de remise en suspension pour déterminer la teneur en COT et évaluer les transferts de matière organique potentiels. La Figure V.17 schématise les prélèvements pour analyse du COT. Après avoir mis en suspension les sédiments dans l'eau déminéralisée, 7mL de suspension sont prélevés et introduits dans la cellule d'analyse (Cycle 0). Un premier prélèvement est effectué (COT_0) avant de laisser les particules sédimenter pendant 48h. Les sédiments de surface sont ensuite remis en suspension, avec une agitation mécanique, puis laissés à nouveau sédimenter 48h (cycle 1). Dans un troisième temps, le sédiment est remis en suspension plus en profondeur (cycle 2), le prélèvement est effectué dans le surnageant après 10 min de sédimentation (COT_2). Dans le chapitre IV, nous avons vu que le cycle 1 (remise en suspension en surface) n'a pas d'impact significatif sur les paramètres liés à la mise en suspension et à la re-sédimentation des particules. Nous n'y avons donc pas fait d'analyse de COT.

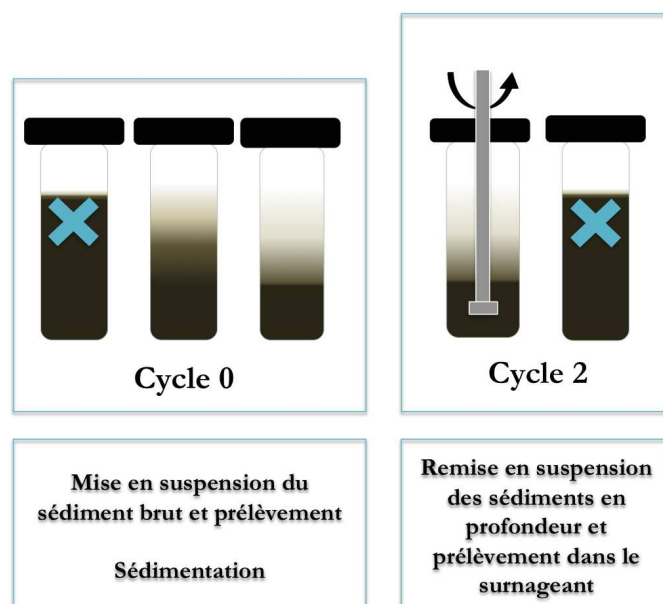


Figure V.17 : Schéma représentatif des cycles de mise et remise en suspension des sédiments

Les trois prélèvements, séchés à l'air libre, ont été analysés au COT-mètre par voie solide afin de déterminer les teneurs en COT. Les résultats sont présentés conjointement avec les distributions granulométriques des surnageants sur la Figure V.18.

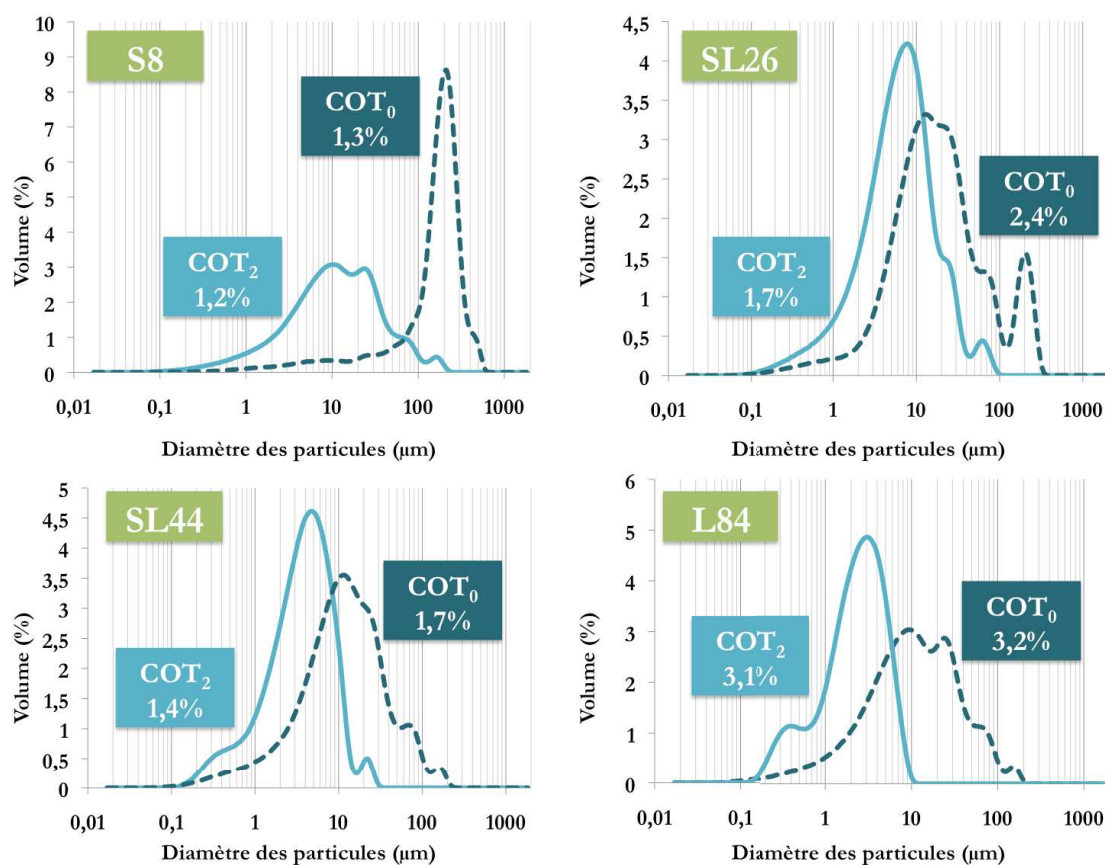


Figure V.18 : Teneurs en COT et distributions granulométriques des surnageants après la mise (Cycle 0) et remise en suspension en profondeur (Cycle 2) (sédiment brut représenté par la courbe en pointillé)

D'après les distributions granulométriques, les surnageants de tous les sédiments sont majoritairement composés de particules supracolloïdales $<80\mu\text{m}$ (fraction vaseuse), avec un mode principal et un diamètre maximal qui respectivement diminuent de $10\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$ et de $200\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$ quand le %limon augmente. Tout d'abord, concernant la mise en suspension (cycle 0) des sédiments, la teneur en COT_0 des sédiments L84 et SL26 relevée est semblable à la teneur mesurée sur les sédiments bruts lyophilisés (cf. V.1.1.1). En revanche, les sédiments S8 et SL44 présentent une teneur en COT_0 environ deux fois plus faible. Cette différence peut venir de l'hétérogénéité des échantillons, mais également de la préparation qui n'est pas la même ; ici le sédiment est mis en suspension et est séché à l'air ambiant, alors que dans la première partie le COT était mesuré sur le sédiment brut lyophilisé. La mise en suspension du sédiment dans l'eau déminéralisée, comme on a pu le voir précédemment, aurait tendance à disperser les particules et à désorber les molécules organiques, engendrant vraisemblablement une augmentation de la teneur en COT (alors qu'ici on observe une diminution). La lyophilisation peut avoir peut-être eu un impact, mais sans réelle explication quant à la différence observée ici.

On constate que pour S8 et L84, les deux COT mesurés (cycle 0 et cycle 2) sont pratiquement égaux. Pour le sédiment S8, cela est cohérent au regard de la Figure V.12 qui montre que la fraction $>80\mu\text{m}$ n'a pas d'impact significatif sur la répartition de la matière organique au sein du sédiment ; la matière organique semble donc restée adsorbée sur les fractions minérales vaseuses. En revanche, pour le sédiment L84 nous avons relevé la présence non négligeable de COT dans la fraction $>80\mu\text{m}$, alors qu'ici la majorité du COT est présent dans le surnageant. Il se peut que la remise en suspension ait désorbé la matière organique liée aux particules $>80\mu\text{m}$, et/ou dispersé des agglomérats $>80\mu\text{m}$ qui piégeaient des molécules organiques. Il semble, dans ce cas, qu'il y ait eu un transfert de matière, mais il est difficile d'identifier de quel phénomène il s'agit.

Pour les sables limoneux SL26 et SL44, pour lesquels le COT est réparti principalement dans les fractions vaseuses $<80\mu\text{m}$ (Figure V.12), le COT du surnageant au cycle 2 est légèrement inférieur à celui du cycle 0, indiquant que le sédiment en formation contient également de la matière organique. Dans le point IV.1.2, nous avons vu que pour les sédiments présentant une fraction limoneuse, il y avait un phénomène d'entraînement des particules pour une fraction volumique de 10% (ce qui est le cas ici). Ainsi, même si la matière organique est présente principalement dans les fractions 20- $80\mu\text{m}$, les particules de ces dimensions se retrouvent piégées dans le sédiment en formation.

V.2.3. Discussions

Au cours de la (re)sédimentation des sédiments portuaires, nous avons pu observer trois comportements, caractérisés par la distribution granulométrique des particules.

Les sables, qui présentent un mode de sédimentation en masse et par agglomération, sont caractérisés par la formation rapide d'un sédiment composé de particules décantables, et d'un surnageant composé de colloïdes et de fins supracolloïdes, sur lesquels sont majoritairement adsorbées des molécules organiques.

Dans le cas des sables limoneux, nous avons observé les deux mêmes modes de sédimentation que précédemment, mais on note également un phénomène d'entraînement des particules $<80\mu\text{m}$ par les particules les plus grosses, pour, dans notre cas, une fraction volumique de plus de 10%. Une partie des molécules organiques, adsorbées sur les fins supracolloïdes ($20\text{-}80\mu\text{m}$) sont ainsi piégées, de même qu'une fraction des autres particules fines ($<80\mu\text{m}$) dans le sédiment formé.

Le troisième cas (limons) est le seul à présenter une fraction $>80\mu\text{m}$ avec une teneur en COT non négligeable. Pourtant, au cours de la sédimentation où ces particules décantables sédimentent rapidement, les molécules organiques se retrouvent majoritairement dans le surnageant composé de colloïdes et supracolloïdes $<80\mu\text{m}$. Dans ce cas, il semble se produire un transfert de matière (par exemple de la désorption) de la matière organique. Ces expériences ont été menées dans l'eau déminéralisée, et nous avons vu dans le point V.2.1 que l'absence de sel (de l'eau de mer) favorisait significativement la désorption de la matière organique. Il est donc probable que la remise en suspension ait dans ce cas désorbé des molécules organiques adsorbées sur les particules décantables. Rappelons que les phénomènes de sorption/désorption peuvent être aussi influencés par la nature des liaisons particule/molécule, ou le piégeage de celle-ci au sein d'agglomérats. Le sédiment limoneux est caractérisé par de l'agglomération de type 1 (particules submicroniques et microniques sur des supracolloïdes) qui a peut-être tendance à moins piéger les molécules organiques du fait de la structure de l'agglomérat (Figure V.19), notamment lorsque les forces hydrodynamiques (mise en suspension) favorisent la dispersion des particules (sub)microniques.

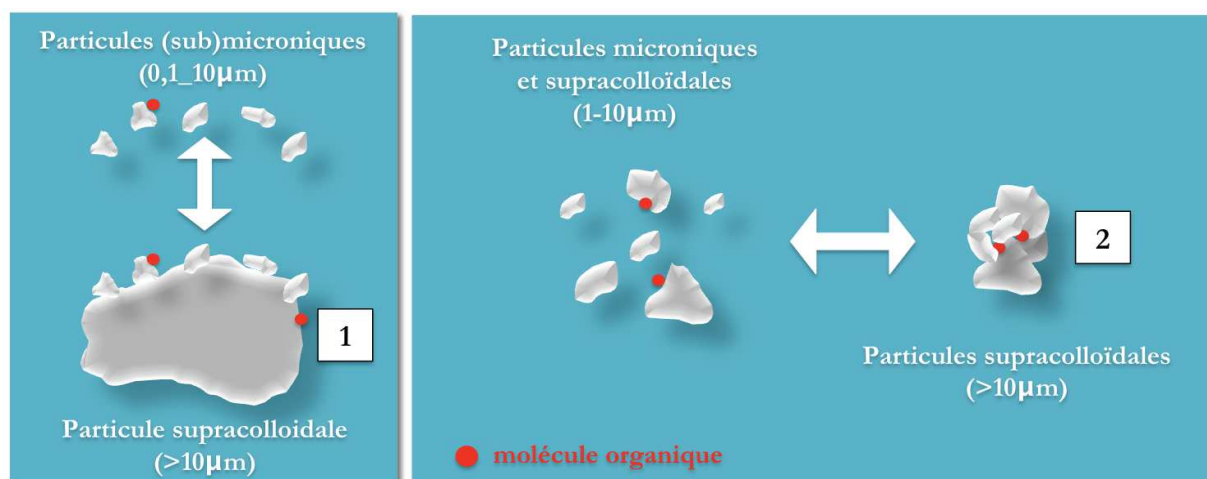


Figure V.19 : Représentation schématique des molécules organiques adsorbées sur les agglomérats de type 1 et 2 des sédiments portuaires étudiés

Conclusion

Dans le chapitre IV, nous avons pu mettre en évidence l'existence de transferts de matière (particulaire), via des phénomènes granulaires tels que l'agglomération/dispersion. L'objectif de ces derniers travaux a donc été d'étudier les transferts de matière organique moléculaire, qui peuvent être liés aux phénomènes d'agglomération/dispersion ou à la désorption de la molécule adsorbée sur la particule vers le milieu interstitiel.

La première étape de cette étude a consisté à caractériser la matière organique contenue dans les sédiments. L'analyse des sédiments bruts a montré des teneurs globales en COT entre 2 et 5%, teneurs rencontrées dans les sédiments marins des ports et estuaires de tout pays. En combinant ces résultats aux observations microscopiques faites dans le chapitre III, nous avons montré que la matière organique était présente principalement sous forme moléculaire, plus ou moins fortement adsorbée sur les phases minérales. Ces valeurs sont directement liées aux caractéristiques granulaires des sédiments, et notamment au rapport vase/sable (plus le %vase augmente, plus la teneur en COT est élevée) et à la surface spécifique. Une démarche spécifique a été utilisée à partir d'analyses des fractions granulométriques. La normalisation par le pourcentage massique de chaque fraction des teneurs en COT a mis en évidence l'importance des fractions granulaires 20-80 μm dans la sorption de la matière organique quel que soit le sédiment. La même méthode de normalisation a été utilisée avec la surface spécifique des fractions. Quel que soit le sédiment considéré, la fraction sableuse >80 μm a une teneur en COT très élevée par rapport à sa surface développée (plus faible potentialité d'adsorption).

La même approche analytique a permis de déterminer la concentration en pyrène (polluant organique de la famille des HAP) par GC-MS dans les sédiments bruts, et d'évaluer sa répartition dans les fractions granulométriques. La méthode de normalisation a permis de lier la distribution du pyrène dans les fractions à la matière organique. Ainsi, le pyrène est concentré globalement dans les fractions 20-80 μm et pour le sédiment limoneux également dans la fraction >80 μm . En revanche, la concentration en pyrène dans les sédiments bruts est liée à la situation historique de la zone de prélèvement dans le port (zone technique, de carénage, industries à proximité,...).

Dans la deuxième partie de ces travaux, nous nous sommes attachées à étudier la mobilisation de la matière organique ainsi caractérisée dans la colonne de sédimentation, et donc les phénomènes de sorption/désorption entre les particules et l'eau interstitielle. La représentation schématique

proposée précédemment (conclusion du chapitre IV) est ainsi complétée par les transferts de matière moléculaires (Figure V.20).

Concernant les sédiments sableux, les molécules organiques adsorbées dans les fractions 20-80 μ m se retrouvent dans le surnageant qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, est composé de colloïdes et fins supracolloïdes (particules responsables dans la sorption de la matière organique).

Dans le cas des sables limoneux, une partie des molécules organiques, adsorbées sur les fins supracolloïdes (20-80 μ m) sont piégées, de même qu'une fraction des autres particules fines (<80 μ m) dans le sédiment formé.

Pour terminer, dans le cas du sédiment limoneux, le COT est intégralement retrouvé dans le surnageant. S'agissant d'un mode de sédimentation en masse, le surnageant est très peu concentré en matière solide, dont les éléments majeurs sont des colloïdes et fins supracolloïdes. Or, les résultats ont montré que la fraction >80 μ m présentait une teneur en COT importante, il y a donc eu ici mobilisation de la matière organique de cette fraction sableuse vers des fractions plus fines qui se retrouvent dans le surnageant.

De ces résultats, il est possible d'émettre l'hypothèse que les molécules organiques adsorbées sur des agglomérats de type 1 peuvent être plus facilement désorbées que si elles sont adsorbées sur des agglomérats de type 2, notamment à cause de la structure de l'agglomérat et de l'influence des forces hydrodynamiques sur ces agglomérats.

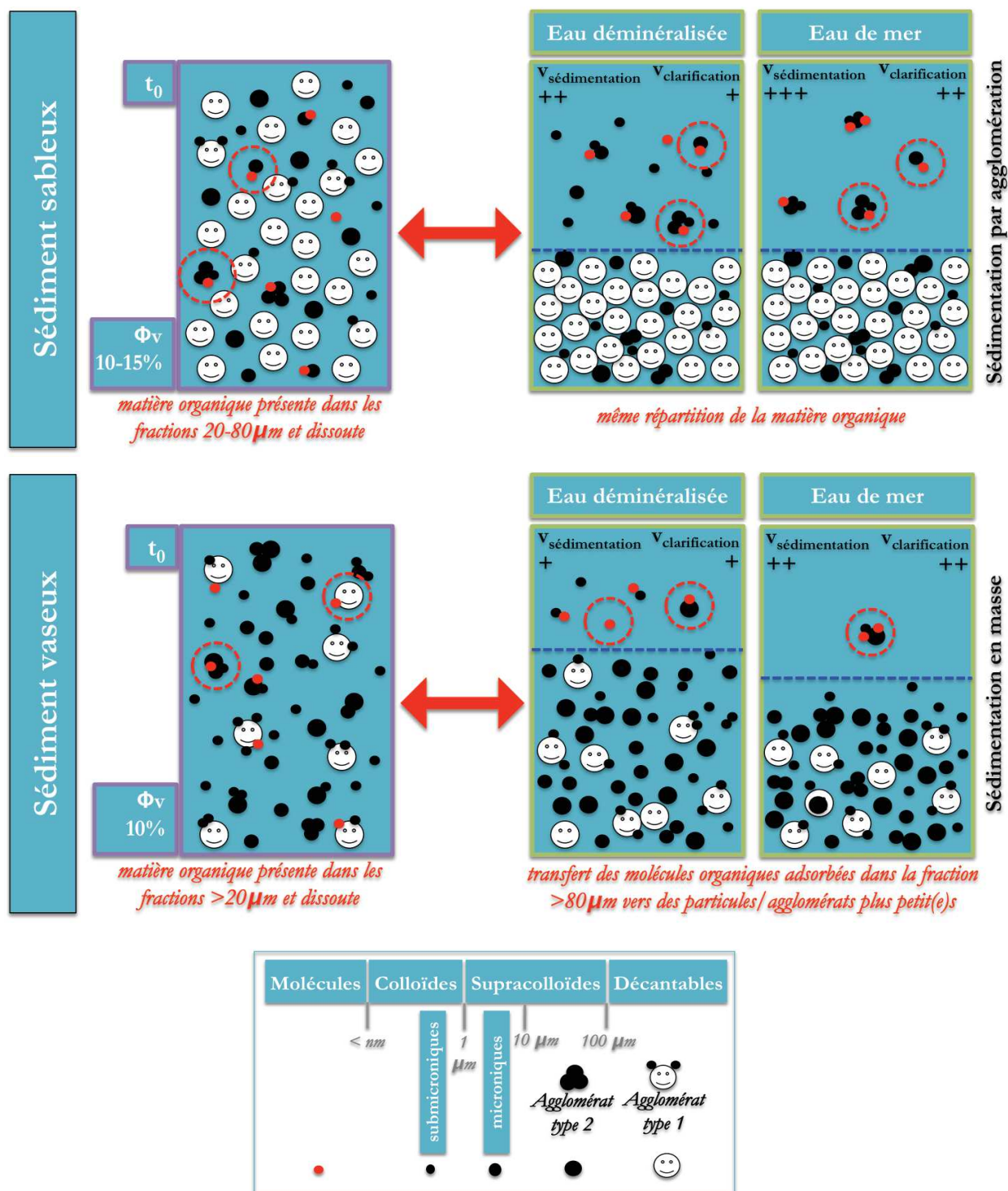


Figure V.20 : Schématisation des transferts de matière particulaire et moléculaire au cours de la (re)sédimentation des sédiments portuaires

En conclusion, cette étude vient compléter les résultats obtenus dans le chapitre précédent sur le comportement des sédiments marins dans la colonne de sédimentation au cours d'opérations de dragages portuaires. En plus des cinétiques de sédimentation/clarification, nous avons mis en évidence des transferts de matière, particulaires et moléculaires, via les phénomènes

d'agglomération/dispersion et de sorption/désorption. Cette étude contribue d'une façon importante au développement des connaissances actuelles dans le domaine des sédiments portuaires, car les aspects étudiés ici n'ont encore pas été, ou alors très peu, investigués. Par ailleurs, la méthode de normalisation utilisée dans cette étude a souligné l'importance de la fraction sableuse $>80\mu\text{m}$ dans la sorption de la matière organique et la corrélation de celle-ci avec la concentration en pyrène dans les fractions granulométriques.

Références

-A-

A. Acquavita, J. Falomo, S. Predonzani, F. Tamberlich, N. Bettoso, G. Mattassi (2014) « The PAH level, distribution and composition in surface sediments from a Mediterranean Lagoon: The Marano and Grado Lagoon » *Marine Pollution Bulletin*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.041>.

M.J. Ahrens, C.V. Depree (2004) « Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation » *Marine Pollution Bulletin* 48, 341-350.

-C-

B. Cabane, S. Hénon (2003) « Liquides : Solutions, dispersion, émulsions, gels » Edition BELIN.

-G-

Grolimund D., Borkovec M. (1999) « Long-term release kinetics of colloidal particles from natural porous media. » *Environmental Science and Technology*. 33, 4054-4060.

-R-

Roy S.B., Dzombak D.A. (1996) « Colloid release and transport processes in natural and model porous media. » *Colloid and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 245-262.

Ryan J. N., Gschwend P. M. (1994) « Effect of solution chemistry on clay colloid release from an iron oxide-coated aquifer sand. » *Environmental Science and Technology*. 28, 1717-1726.

Ryan J. N., Elimelech M. (1996) « Colloid mobilization and transport in groundwater » *Colloid and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 28, 1-56.

-V-

S.F-O. de Vallejuelo, A. Gredilla, A. de Diego, G. Arana, J.M. Madariaga (2014) « Methodology to assess the mobility of trace elements between water and contaminated estuarine sediments as a function of the site physico-chemical characteristics » *Science of the Total Environment* 473-474, 359-371.

Conclusion générale

Initiés par le projet ECODREDGE-MED, les travaux de thèse ont porté sur l'étude des sédiments marins de Port-Camargue (France, mer Méditerranée), dans le cadre du dragage du port, qui a pour but de réduire l'envasement des canaux et faciliter l'accès des bateaux de plaisance. L'objectif principal de la thèse était d'étudier la re-sédimentation des sédiments ré-immergés et d'appréhender les transferts de matière (particulaires et moléculaires) associés. Pour résoudre cette problématique, une approche morpho-granulaire a été utilisée afin de compléter les connaissances quant aux caractérisations chimiques et biologiques couramment réalisées, et permettre également d'appréhender des phénomènes interparticulaires (agglomération/dispersion). Cette même approche a ensuite été réutilisée pour investiguer la stabilité physico-chimique des particules dans la colonne de sédimentation après remise en suspension, et évaluer les transferts de matière particulaire (agglomération/dispersion) et moléculaire (sorption/désorption).

A travers les recherches bibliographiques (Chapitre I), nous avons pu voir que la caractérisation des sédiments portuaires est souvent réalisée car utilisée comme base de toute étude, notamment pour la valorisation des sédiments et la mobilisation de la pollution organique et métallique. Les approches classiquement rencontrées concernent les domaines de la chimie et de la biologie mais très peu d'approches granulaires ont été relevées. Pourtant, les caractéristiques morpho-granulaires peuvent mettre en évidence des phénomènes interparticulaires comme l'agglomération/dispersion, phénomènes pouvant impacter les résultats des études relatives à ces systèmes, pour les transferts de matière qu'ils peuvent engendrer.

Concernant le comportement à la re-sédimentation des sédiments ré-immergés après dragage, également peu d'investigations ont été menées jusqu'à présent. Quelques études sont attachées à l'observation macroscopique de la colonne de sédimentation, mais l'échelle mésoscopique (celle des agglomérats), et notamment les transferts de matière particulaires, n'ont pas encore été étudiés. L'étude de l'échelle moléculaire est un peu plus présente dans la littérature, avec notamment des travaux sur la mobilisation de la pollution organique ou métallique.

Dans le premier chapitre de ces travaux expérimentaux, les caractéristiques physico-chimiques et granulaires ont été déterminées pour les sédiments bruts et de leurs fractions granulométriques.

L'approche morpho-granulaire a tout d'abord permis de réaliser une identification exhaustive des particules, tant d'un point de vue granulaire (taille, forme, surface) que minéralogique. Trois catégories de sédiments ont été ainsi définies, selon une nouvelle méthode de classement

développée dans ces travaux à partir des distributions granulométriques. Elle a permis d'établir, d'après les compositions en argile, limon et sable (abaque de Taylor), que les sables étaient monodisperses, avec un mode à $200\mu\text{m}$, le limon, polydisperse (de $0,1$ à $300\mu\text{m}$) avec un mode principal à $7-8\mu\text{m}$, et que les sableux limoneux présentaient les modes des deux autres catégories. Un diamètre de coupure de $80\mu\text{m}$ a été retenu à partir de ces résultats, pour définir la limite entre la vase et le sable, la vase étant en grande majorité composée de limons (la fraction argileuse sera donc négligée). Cette donnée est essentielle au procédé de dragage mis en place par le projet ECODREDGE-MED car elle conditionne le diamètre de sélection granulaire de l'hydrocyclone permettant la gestion des sédiments dragués. L'approche proposée ici offre ainsi un moyen simple et rapide pour classer les sédiments et définir les données granulaires nécessaires au procédé expérimental. Par ailleurs, les micrographies (MEB Environmental) ont décrit une population particulaire variée et essentiellement minérale (très peu de matière organique particulaire).

Dans un second temps, la même approche a permis de mettre en évidence le comportement cohésif des sédiments, qui a été caractérisé comme présentant des phénomènes d'agglomération modérée (potentiel zêta d'environ 30mV). Deux types d'agglomérats ont été identifiés. Ils dépendent fortement du rapport vase/sable (ici limon/sable). On distingue : les particules microniques et submicroniques ($0,1-10\mu\text{m}$) agglomérées sur des particules supracolloïdales de plusieurs dizaines de microns (agglomérat de type 1) et les particules supracolloïdales ($1-100\mu\text{m}$) agglomérées entre elles pour former des éléments également supracolloïdaux ($>10\mu\text{m}$), voire décantables ($>100\mu\text{m}$) (agglomérat de type 2). De la même façon, les forces mises en jeu dans ces agglomérats ont été appréhendées, montrant qu'une énergie mécanique (friction) est nécessaire pour disperser les particules agglomérées (les US étant insuffisants) lors de procédés de séparation par tamisage par exemple. Cette tendance modérée à l'agglomération peut donc impacter la qualité du fractionnement granulométrique. L'étude souligne donc également l'importance de vérifier la qualité de la séparation lorsque les développements portent sur les fractions granulaires des sédiments.

Dans un troisième temps, la caractérisation des fractions a permis de mettre en évidence la particularité de la fraction $<20\mu\text{m}$, tant d'un point de vue minéralogique que granulaire. Cette fraction présente notamment une surface spécifique plus élevée que les autres fractions, lui conférant ainsi un potentiel d'agglomération et un potentiel d'adsorption (de polluant par exemple) plus importants, et cela même dans le cas d'un sédiment sableux.

D'une manière générale, concernant ce premier volet de la thèse, les techniques et la démarche utilisées apportent de nouvelles connaissances quant à la caractérisation des sédiments, connaissances qui peuvent s'avérer essentielles dans le cadre d'études sur la (re)sédimentation de sédiments portuaires ou portant sur les transferts de matière en général.

Le deuxième chapitre expérimental était dédié à l'étude du comportement à la re-sédimentation des sédiments, aux échelles macroscopiques et mésoscopiques, pour notamment évaluer les mécanismes de sédimentation et l'impact sur les transferts de matière particulaires, via les phénomènes d'agglomération/dispersion étudiés précédemment. Ce volet de la thèse étant encore un sujet peu étudié et mal connu, une stratégie a été mise en place. Cette stratégie a consisté à étudier la stabilité physico-chimique des particules dans la colonne de sédimentation grâce à un analyseur de suspensions concentrées, le Turbiscan MA2000.

Les travaux ont tout d'abord conduit à l'identification de deux modes de sédimentation, apparaissant simultanément, qui composent le phénomène global de sédimentation. Quel que soit le sédiment, on distingue donc : la sédimentation en masse, relative à la formation plus ou moins rapide d'un sédiment, et celle par agglomération, relative à la clarification du surnageant. Le mode de sédimentation en masse est caractérisé par l'entraînement des particules les unes par rapport aux autres (évolution d'un front net de sédimentation) piégeant même les plus fines ($<20\mu\text{m}$). Celui par agglomération est caractérisé, quant à lui, par une clarification progressive du surnageant composé de colloïdes et fins supracolloïdes (mode $\sim 10\text{-}20\mu\text{m}$). Nous avons par ailleurs constaté que plus le rapport vase/sable augmentait (fraction vaseuse devenant prédominante) plus la sédimentation en masse devenait prépondérante. En revanche, quelle que soit la composition en vase du sédiment, pour des fractions volumiques en dessous de 10% le mode de sédimentation par agglomération redevenait prépondérant. Pour des fractions volumiques très faibles ($<1\%$), le mode de sédimentation est caractérisé par une sédimentation individuelle des particules, pouvant présenter, ou non, des phénomènes d'agglomération.

L'approche utilisée nous a également amené à étudier les phénomènes interparticulaires (agglomération/dispersion), se produisant dans la colonne de sédimentation. Dans le cas où le mode de sédimentation par agglomération est prédominant, l'interface sédiment en formation/surnageant au sein de la colonne de sédimentation présente des phénomènes naissants d'agglomération. Les particules concernées sont de dimensions microniques et supracolloïdales, pouvant former des agglomérats de type 1 et 2. Dans le cas où le mode de sédimentation en masse est prédominant, bien que les particules soient entraînées les unes avec les autres, laissant un surnageant clair, ce dernier présente tout de même des phénomènes d'agglomération entre les

particules restant en suspension. Dans les deux cas, lorsque la fraction volumique en solide diminue, les particules adoptent un comportement individuel, les phénomènes d'agglomération sont donc moins favorisés. En revanche, l'augmentation de la force ionique du milieu, favorisant l'agglomération des particules, entraîne une diminution de la turbidité du surnageant. A l'inverse de ces phénomènes interparticulaires, la structure granulaire du sédiment formé est parfaitement stable (organisation, dimension granulométrique et concentration en solide). La force ionique, le mode de remise en suspension (en surface ou en profondeur) et même la fraction volumique n'ont eu aucun impact sur la structure des sédiments en formation.

D'un point de vue plus général, cette étude contribue à mieux comprendre le comportement à la re-sédimentation des sédiments marins dans le cadre de dragages portuaires et l'impact de certains paramètres comme la salinité ou la fraction volumique. Par ailleurs, l'utilisation du Turbiscan MA2000 et la démarche mise en place se sont montrées tout à fait pertinentes pour appréhender les problématiques de (re-)sédimentation et investiguer les transferts de matière dans la colonne de sédimentation.

Dans le dernier chapitre expérimental, nous avons poursuivi notre démarche jusqu'à l'échelle moléculaire pour évaluer également les transferts de matière organique à travers les phénomènes interparticulaires (agglomération/dispersion) étudiés précédemment mais aussi à travers les phénomènes de sorption (adsorption/désorption).

La démarche adoptée a permis, dans un premier temps, d'identifier la nature de la phase organique contenue dans les sédiments étudiés : moléculaire et principalement adsorbée sur la phase minérale. Les résultats ont souligné le lien entre cette phase organique moléculaire adsorbée et le rapport vase/sable. En effet, plus ce rapport augmente et plus la teneur en matière organique est importante. Afin d'étudier un constituant de cette phase organique, le pyrène (polluant organique, de la famille des HAP) a été analysé. Les analyses ont montré que la concentration en pyrène semble être liée à la situation historique du port, et non le rapport vase/sable comme pour la matière organique globale. En revanche, l'étude de la distribution de la matière organique globale et du pyrène dans les fractions granulométriques, par l'utilisation d'une méthode de normalisation spécifique, a démontré que ces éléments organiques se répartissaient de la même manière, c'est à dire essentiellement dans la fraction intermédiaire 20-80 μ m. Dans le cas plus spécifique des sédiments présentant une fraction vaseuse importante (rapport vase/sable élevé), la fraction >80 μ m possédaient également une quantité importante de ces éléments organique, par rapport à sa faible surface développée.

Cette première étude sur la caractérisation et la répartition de la matière organique au sein du sédiment nous a ensuite conduit à appréhender les transferts qui peuvent avoir lieu dans la colonne de sédimentation. Deux cas ont été investigués : les transferts par les phénomènes de sorption/désorption et ceux via les phénomènes interparticulaires étudiés précédemment.

Les travaux menés sur l'étude de la désorption de la matière organique ont permis d'évaluer à la fois l'impact de la remise en suspension et de la force ionique. Deux comportements ont pu être observés : une première désorption plus ou moins rapide, selon la force ionique, puis une désorption plus lente mais qui se poursuit en semblant atteindre un équilibre. Par ailleurs, la force ionique a une influence importante sur ce phénomène, sa diminution entraînant une désorption plus importante de la matière organique (les interactions entre la surface des particules et le milieu liquide étant moins importants).

Dans un second temps, ce sont les transferts via les phénomènes d'agglomération/dispersion qui ont été appréhendés au cours de la sédimentation. Les résultats ont montré que, dans le cas de sédiments sableux (vase/sable faible), il n'y avait vraisemblablement aucun transfert via les phénomènes interparticulaires car la matière organique reste présente dans les mêmes fractions granulométriques au cours de la sédimentation (c'est à dire 20-80 μ m). En revanche, quand le rapport vase/sable augmente, on a pu observé un transfert de matière organique moléculaire de la fraction >80 μ m vers les fractions <80 μ m présentes dans le surnageant. La différence observée entre les deux types de sédiments nous a amené à penser que le transfert est probablement dû à la structure de l'agglomérat présent dans le sédiment (uniquement de type 1 pour les sédiments limoneux), qui adsorbe plus ou moins fortement les molécules organiques.

L'approche utilisée dans ces travaux de thèse a ainsi permis d'apporter des réponses quant aux problématiques de la re-sédimentation des sédiments après dragage. Nous avons, d'une part, contribué à améliorer les connaissances des sédiments portuaires, et d'autre part, proposé une démarche intéressante pour classer les sédiments, appréhender des phénomènes interparticulaires et étudier la stabilité physico-chimique de particules, et évaluer les transferts de matière aussi bien à l'échelle mésoscopique que moléculaire. Cette approche, orientée vers les caractéristiques morpho-granulaire des sédiments, est d'autant plus intéressante que le rapport vase/sable, comme nous l'avons constaté, impacte le comportement à la (re)sédimentation des sédiments et les phénomènes associés (agglomération/dispersion et sorption/désorption).

Plus globalement, la démarche expérimentale développée dans ces travaux peut être transposée à toute étude sur les sédiments marins. Il serait particulièrement intéressant d'évaluer plus précisément le comportement à la re-sédimentation de chaque fraction granulométrique. Par ailleurs, il serait judicieux de faire le lien entre ces travaux de thèse, menés sur des prises d'essai relativement petites et en laboratoire, et ce qu'il se passe, à l'échelle du port, au cours du dragage. L'approfondissement de l'étude sur la (re)sédimentation des particules est d'autant plus intéressante que la re-immersion des sédiments dragués restent, à l'heure actuelle, un enjeu majeur, à la fois économique (lié à la mise en décharge, très onéreuse) et environnemental (lié aux matières en suspension et à la mobilisation de la pollution), dans le domaine des dragages portuaires.

Annexe

Plan bathymétrique de Port-Camargue



Liste des figures

FIGURE I.1 : PHOTO AERIENNE DE PORT-CAMARGUE (SOURCE : REGIE AUTONOME DE PORT-CAMARGUE).....	16
FIGURE I.2 : SCHEMATISATION DU PROCEDE DE DRAGAGE ET DE TRAITEMENT DES SEDIMENTS (EMCC)	25
FIGURE I.3 : ABAQUE TRIANGULAIRE DE TAYLOR POUR CLASSIFIER UN SOL (US DEPARTMENT OF AGRICULTURE SOIL TEXTURAL CLASSIFICATION TRIANGLE [OWENS ET RUTLEDGE, 2005])	30
FIGURE I.4 : MICROGRAPHES D'ELEMENTS MINERAUX OBSERVES DANS DES SEDIMENTS [HUANG ET AL., 2008].....	32
FIGURE I.5 : MICROGRAPHES D'ELEMENTS MINERAUX OBSERVES DANS DES SEDIMENTS [CAROL ET AL., 2012].....	32
FIGURE I.6 : STRUCTURE DE LA KAOLINITE (SOURCE IMAGE : NICOLE LIEWIG, IPHC, CNRS, STRASBOURG)	33
FIGURE I.7 : POROSITE DANS LES SEDIMENTS MARINS (DE GAUCHE A DROITE : ESPACE INTERPARTICULAIRE ; ESPACE INTRAPARTICULAIRE ; ESPACE INTERFEUILLET) D'APRES [PIGNATELLO, 1998]	37
FIGURE I.8 : DOUBLE COUCHE ELECTRONIQUE ET EVOLUTION DU POTENTIEL ELECTROSTATIQUE EN FONCTION DE LA DISTANCE ENTRE LA SURFACE ET LA PHASE LIQUIDE (INSPIRE DE [DAOUD ET WILLIAMS, 1995]).....	38
FIGURE I.9 : EVOLUTION DU POTENTIEL ELECTROKINETIQUE ET DESIGNATION DU POTENTIEL ZETA ζ	39
FIGURE I.10 : STRUCTURES MOLECULAIRES DES 16 PRINCIPAUX HAP [ATTEIA, 2005]	42
FIGURE I.11 : AIRE D'ETUDE ET STATIONS DE PRELEVEMENT DE BOULOUBASSI ET AL. (2012) – CONCENTRATIONS EN HAP ELEVEES DANS LA ZONE PRO DELTAÏQUE	44
FIGURE I.12 : TROIS PROFILS DE L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION A DIFFERENTES VALEURS DE LA FORCE IONIQUE.....	57
FIGURE I.13 : PROFIL DE L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION TOTALE ENTRE DEUX SURFACES EN FONCTION DE LA DISTANCE LES SEPARANT	58
FIGURE I.14 : EXEMPLE D'AGGLOMERATION DE PARTICULES DE SEDIMENT [SCHUBEL ET KANA, 1972].....	66
FIGURE II.15 : SITUATION GEOGRAPHIQUE ET PHOTO AERIENNE DE PORT-CAMARGUE (SOURCE : GEOPORTAIL).....	81

FIGURE II.16 : CARTOGRAPHIE DE LA TEXTURE DES SEDIMENTS DE PORT-CAMARGUE ET CHOIX DES SEDIMENTS ETUDIES.....	83
FIGURE II.17 : SCHEMA DU PRINCIPE D'UNE GC-MS	85
FIGURE II.18 : PROTOCOLE MIS EN PLACE PAR LE LGEI POUR L'ANALYSE DES HAP DANS LES SEDIMENTS MARINS.....	86
FIGURE II.19 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR L'OBSERVATION DE L'ETAT D'AGGLOMERATION/AGREGATION	94
FIGURE II.20 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU TURBISCAN MA2000 (SOURCE : FORMULATION)	96
FIGURE II.21 : EVOLUTION DES PROFILS DE TRANSMISSION ET DE RETRODIFFUSION POUR UNE SUSPENSION CONCENTREE.....	98
FIGURE II.22 : SCHEMA DU PROTOCOLE DE MISE ET REMISE EN SUSPENSION DES SEDIMENTS	99
FIGURE III.1 : SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTES ECHELLES D'ETUDE APPREHENDEES DANS L'ENSEMBLE DES TRAVAUX DE THESE.....	103
FIGURE III.2 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS ETUDIES OBTENUE PAR DRX	106
FIGURE III.3 : CARTOGRAPHIE CHIMIQUE ELEMENTAIRE EDX (A : SI-O-CA ; B : AL-K-NA ; C : MG- FE).....	108
FIGURE III.4 : IMPACT DU MILIEU PORTEUR SUR LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES ECHANTILLONS 1 ET 2	109
FIGURE III.5 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES SEDIMENTS ETUDIES	110
FIGURE III.6 : CORRELATION ENTRE LES SURFACES SPECIFIQUES ET LE RATIO $A_{VASE (<80\mu m)} / A_{SABLE (>80\mu m)}$	112
FIGURE III.7 : CLASSIFICATION DES SEDIMENTS MARINS SELON LE TRIANGLE DE CLASSIFICATION DES SOLS USDA [OWENS ET RUTLEDGE, 2005].....	114
FIGURE III.8 : OBSERVATION MICROSCOPIQUE DES SEDIMENTS A FAIBLE GROSSISSEMENT (X39 POUR LES ECHANTILLONS L84 S8 ET SL44, X100 POUR L'ECHANTILLON S8 ET X150 POUR L'ECHANTILLON SL26).....	115
FIGURE III.9 : IDENTIFICATION DES POPULATIONS PARTICULAIRES (GRANULOMETRIE LASER ET MEB).....	117
FIGURE III.10 : DESCRIPTION DES AGGLOMERATS/AGREGATS OBSERVES AU MEB	119
FIGURE III.11 : INFLUENCE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE SUR LE POTENTIEL ZETA DES PARTICULES.....	123

FIGURE III.12 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES FRACTIONS GRANULAIRES DU SEDIMENT L84 OBTENUES APRES TAMISAGE PAR VOIE HUMIDE ET MICROGRAPHIE DE LA FRACTION $> 80\mu\text{M}$	125
FIGURE III.13 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES FRACTIONS GRANULAIRES DU SEDIMENT L84 OBTENUES APRES TAMISAGE PAR VOIE HUMIDE ET US ET MICROGRAPHIE DE LA FRACTION $63-80\mu\text{M}$	126
FIGURE III.14 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES FRACTIONS GRANULAIRES DU SEDIMENT L84 OBTENUES APRES TAMISAGE PAR VOIE HUMIDE ET AGITATION MECANIQUE ET MICROGRAPHIE DE LA FRACTION $>80\mu\text{M}$	127
FIGURE III.15 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES FRACTIONS OBTENUES PAR A : TAMISAGE PAR VOIE HUMIDE ; B : TAMISAGE PAR VOIE HUMIDE + US	128
FIGURE III.16 : DIFFRACTOGRAMMES DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES DES SEDIMENTS : A : 2-L84 ; B : 3-S8 ; C : 4-SL26 ET D : 5-SL44.....	130
FIGURE III.17 : CORRELATION ENTRE LA SURFACE SPECIFIQUE ET LA QUANTITE DE FINES ($<20\mu\text{M}$) DANS LES SEDIMENTS (ROUGE : SURFACE SPECIFIQUE BET ; BLEU : SURFACE SPECIFIQUE PAR GRANULOMETRIE LASER).....	134
FIGURE IV.1 : SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTES ECHELLES D'ETUDE ET LE POSITIONNEMENT DES TRAVAUX SUR LA SEDIMENTATION ET RE-SEDIMENTATION DES SEDIMENTS PORTUAIRES BRUTS.....	143
FIGURE IV.2 : PRINCIPE DE MESURE DU TURBISCAN BASE SUR LA DIFFUSION MULTIPLE DE LA LUMIERE	146
FIGURE IV.3 : EVOLUTION DES %T ET %RD POUR UNE SUSPENSION CONCENTREE	146
FIGURE IV.4 : ETUDE DES PARAMETRES LIES A LA FORMATION DU SURNAGEANT	147
FIGURE IV.5 : ETUDE DES PARAMETRES LIES A LA FORMATION DU SEDIMENT.....	148
FIGURE IV.6 : SEDIMENTATION PAR AGGLOMERATION DES PARTICULES SUPRACOLLOÏDALES POUR S6 ET S8 ($\Phi\text{V}=10\%$; EAU DEMINERALISEE).....	151
FIGURE IV.7 : SEDIMENTATION EN MASSE ET PAR AGGLOMERATION POUR SL26 ($\Phi\text{V}=10\%$; EAU DEMINERALISEE)	152
FIGURE IV.8 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES SURNAGEANTS A 5MIN (CYCLE 0) DES SEDIMENTS S8 ET SL26 ET COMPARAISON AVEC LE SEDIMENT BRUT ET SES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES	153
FIGURE IV.9 : SEDIMENTATION EN MASSE POUR SL44 ET L84 ($\Phi\text{V}=10\%$; EAU DEMINERALISEE).....	155
FIGURE IV.10 : SCHEMA REPRESENTATIF DE LA REMISE EN SUSPENSION DES SEDIMENTS AU SEIN DE LA CELLULE D'ANALYSE DU TURBISCAN MA2000.....	158

FIGURE IV.11 : SL26-PROFILS EN TRANSMISSION ET RETRODIFFUSION DES TROIS CYCLES SUPERPOSES ET SEPARES ET PARAMETRES ETUDIES ($\Phi_V=10\%$; EAU DEMINERALISEE)	158
FIGURE IV.12 : EVOLUTION DU %T ET H_{SEDIMENT} DU SEDIMENT SL26 ET IMPACT DE LA REMISE EN SUSPENSION ($\Phi_V=10\%$; EAU DEMINERALISEE).....	159
FIGURE IV.13 : EVOLUTION DU %T ET H_{REL} DES SEDIMENTS S8, SL26, SL44 ET L84 ET IMPACT DE LA REMISE EN SUSPENSION ($\Phi_V=10\%$; EAU DEMINERALISEE)	161
FIGURE IV.14 : EVOLUTION DES PROFILS DE RETRODIFFUSION ET IDENTIFICATION DES PHENOMENES INTERPARTICULAIRES ($\Phi_V=10\%$; EAU DEMINERALISEE).....	165
FIGURE IV.15 : INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE SUR LES PROFILS DE TRANSMISSION ET RETRODIFFUSION (EAU DEMINERALISEE)	167
FIGURE IV.16 : INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE SUR LA VARIATION DU %T DU SURNAGEANT EN FONCTION DU TEMPS (EAU DEMINERALISEE)	168
FIGURE IV.17 : INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE SUR LES CINETIQUES DE CLARIFICATION DU SURNAGEANT SL26 (EAU DEMINERALISEE)	170
FIGURE IV.18 : INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE DU MILIEU SUR L'EVOLUTION DES PROFILS DE TRANSMISSION ET RETRODIFFUSION AU COURS DU TEMPS	171
FIGURE IV.19 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU COMPORTEMENT A LA RE- SEDIMENTATION DE SEDIMENTS SABLEUX ET VASEUX.....	175
FIGURE V.1 : SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTES ECHELLES D'ETUDE ET LE POSITIONNEMENT DES TRAVAUX SUR L'IMPACT DE LA REMISE EN SUSPENSION DES SEDIMENTS VIS-A-VIS DES TRANSFERTS DE MATIERE ORGANIQUE	181
FIGURE V.2 : TENEUR EN CT ET COT DANS LES SEDIMENTS BRUTS	185
FIGURE V.3 : CORRELATIONS ENTRE LA TENEUR EN COT ET LES CARACTERISTIQUES GRANULAIRES.....	186
FIGURE V.4 : RAPPORT ENTRE CT/COT ET LA SURFACE SPECIFIQUE BET DANS LES SEDIMENTS BRUTS.....	186
FIGURE V.5 : TENEUR EN CD ET COD DANS LES EAUX INTERSTITIELLES ET LES MILIEUX PORTEURS (EAU DE MER (EM), FILTREE ET NON FILTREE, ET EAU DEMINERALISEE (ED))	187
FIGURE V.6 : CORRELATIONS ENTRE LA TENEUR EN COD DANS LES SEDIMENTS BRUTS ET LES CARACTERISTIQUES GRANULAIRES	188
FIGURE V.7 : TENEURS EN COT (%) DANS LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES (SL26 ET L84)	189
FIGURE V.8 : COT (%) RAPPORTE AU %MASSIQUE DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES (SL26 ET L84)	190
FIGURE V.9 : RAPPORT COT/ S_{BET} DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES (SL26 ET L84).....	190

FIGURE V.10 : CONCENTRATION EN PYRENE (%G/KG) DANS LES SEDIMENTS BRUTS ET LIMITES DES SEUILS N1 CONCERNANT LES HAP	192
FIGURE V.11 : CONCENTRATIONS EN PYRENE RAPPORTEE A LA TENEUR EN COT (G/KG DE COT ET %)	193
FIGURE V.12 : REPARTITION DU PYRENE DANS LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES	194
FIGURE V.13 : RELATION ENTRE LA CONCENTRATION EN PYRENE ET LE COT RAPPORTES AU POURCENTAGE MASSIQUE DE CHAQUE FRACTION	195
FIGURE V.14 : SCHEMA REPRESENTANT LA DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE POUR L'ETUDE DE LA REMISE EN SUSPENSION ET DE LA DILUTION SUR LA SORPTION/DESORPTION DE LA MATIERE ORGANIQUE	198
FIGURE V.15 : IMPACT DE LA REMISE EN SUSPENSION ET DE LA DILUTION SUR LA DESORPTION DE LA MATIERE ORGANIQUE, LE PH ET LA CONDUCTIVITE DANS L'EAU DEMINERALISEE (SEDIMENT SL26)	199
FIGURE V.16 : IMPACT DE LA REMISE EN SUSPENSION ET DE LA DILUTION SUR LA DESORPTION DE LA MATIERE ORGANIQUE, LE PH ET LA CONDUCTIVITE DANS L'EAU DE MER (SEDIMENT SL26)	200
FIGURE V.17 : SCHEMA REPRESENTATIF DES CYCLES DE MISE ET REMISE EN SUSPENSION DES SEDIMENTS.....	202
FIGURE V.18 : TENEURS EN COT ET DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES SURNAGEANTS APRES LA MISE (CYCLE 0) ET REMISE EN SUSPENSION EN PROFONDEUR (CYCLE 2) (SEDIMENT BRUT REPRESENTE PAR LA COURBE EN POINTILLE).....	202
FIGURE V.19 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES MOLECULES ORGANIQUES ADSORBEES SUR LES AGGLOMERATS DE TYPE 1 ET 2 DES SEDIMENTS PORTUAIRES ETUDIES	205
FIGURE V.20 : SCHEMATISATION DES TRANSFERTS DE MATIERE PARTICULAIRE ET MOLECULAIRE AU COURS DE LA (RE)SEDIMENTATION DES SEDIMENTS PORTUAIRES.....	208

Liste des tableaux

TABEAU I.1 : VALEURS GUIDES DES NIVEAUX 1 ET 2 POUR LES METAUX (MG/KG DE SEDIMENT SEC) RETENUES PAR LA FRANCE (ARRETE DU 14/06/2000)	22
TABEAU I.2 : VALEURS GUIDES DES NIVEAUX 1 ET 2 POUR LES POLYCHLOROBIPHENYLES (MG/KG DE SEDIMENT SEC) RETENUES PAR LA FRANCE (ARRETE DU 14/06/2000)	23
TABEAU I.3 : VALEURS GUIDES DES NIVEAUX 1 ET 2 (MG/KG DE SEDIMENT SEC) RETENUES POUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	23
TABEAU I.4 : NIVEAUX DE REFERENCE PROPOSES POUR LE TRIBUTYLETAIN (μG/KG DE SEDIMENT SEC).....	23
TABEAU I.5 : CLASSEMENTS GRANULOMETRIQUES SUIVANT DIFFERENTS AUTEURS SELON [BOUTIN, 2000].....	29
TABEAU I.6 : CLASSIFICATION DES SEDIMENTS D'APRES L'AIPCN (ASSOCIATION INTERNATIONALE PERMANENTE DES CONGRES DE NAVIGATION)	29
TABEAU I.7 : PRINCIPALES ESPECES PRESENTES DANS L'EAU DE MER, D'APRES [COPIN-MONTEGUT, 2002]	36
TABEAU II.8 : REGLAGES DU SPECTROMETRE DE MASSE.....	87
TABEAU III.1 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SEDIMENTS ETUDIES.....	105
TABEAU III.2 : DENSITE DES MINERAUX [HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS]	106
TABEAU III.3 : SURFACES SPECIFIQUES DES SEDIMENTS BRUTS MESUREES PAR LES TECHNIQUES BET ET GRANULOMETRIE LASER.....	111
TABEAU III.4 : CLASSIFICATION DES SEDIMENTS BRUTS	113
TABEAU III.5 : INFLUENCE DES US SUR LES DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES SEDIMENTS.....	120
TABEAU III.6 : INFLUENCE DES US SUR L'ETAT D'AGGLOMERATION	121
TABEAU III.7 : POTENTIEL ZETA ET MOBILITE ELECTROPHORETIQUE DES SEDIMENTS DANS L'EAU DEMINERALISEE.....	122
TABEAU III.8 : DENSITES RELATIVES DES FRACTIONS <20μM ET >80μM DES SEDIMENTS ETUDIES	130

TABLEAU III.9 : POURCENTAGES MASSIQUES DES FRACTIONS OBTENUS PAR SECHAGE ET PESEE.....	131
TABLEAU III.10 : POURCENTAGES MASSIQUES DES FRACTIONS OBTENUS PAR GRANULOMETRIE LASER.....	131
TABLEAU III.11 : SURFACES SPECIFIQUES (BET/GRANULOMETRIE LASER) DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES	133
TABLEAU IV.1 : COEFFICIENTS DE VARIATION RETENUS POUR LES PARAMETRES PROPOSES DANS L'ETUDE DE LA (RE)SEDIMENTATION DES PARTICULES.....	149
TABLEAU IV.2 : IMPACT DE LA (RE)MISE EN SUSPENSION (CYCLES 0, 1 ET 2) SUR LES PARAMETRES LIES A LA CLARIFICATION DU SURNAGEANT ET A LA SEDIMENTATION DES PARTICULES DE SL26.....	161
TABLEAU IV.3 : IMPACT DE LA (RE)MISE EN SUSPENSION (CYCLES 0, 1 ET 2) SUR LES PARAMETRES LIES A LA CLARIFICATION DU SURNAGEANT ET A LA SEDIMENTATION DES PARTICULES.....	163
TABLEAU IV.4 : IMPACT DE LA FRACTION VOLUMIQUE SUR LES PARAMETRES LIES A LA CLARIFICATION DU SURNAGEANT ET A LA SEDIMENTATION DES PARTICULES.....	169
TABLEAU IV.5 : IMPACT DE LA FRACTION VOLUMIQUE SUR LES PARAMETRES LIES A LA CLARIFICATION DU SURNAGEANT ET A LA SEDIMENTATION DES PARTICULES.....	170
TABLEAU IV.6 : IMPACT DE LA FORCE IONIQUE SUR LES PARAMETRES LIES A LA CLARIFICATION DU SURNAGEANT ET A LA SEDIMENTATION DES PARTICULES.....	172
TABLEAU V.1 : DEMARCHE ANALYTIQUE QUANT A LA CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE.....	184

